

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

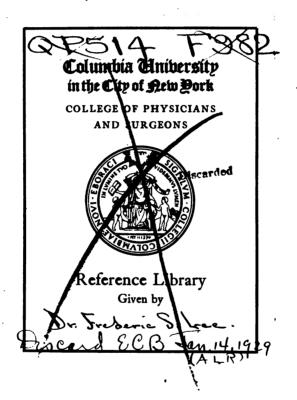
- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

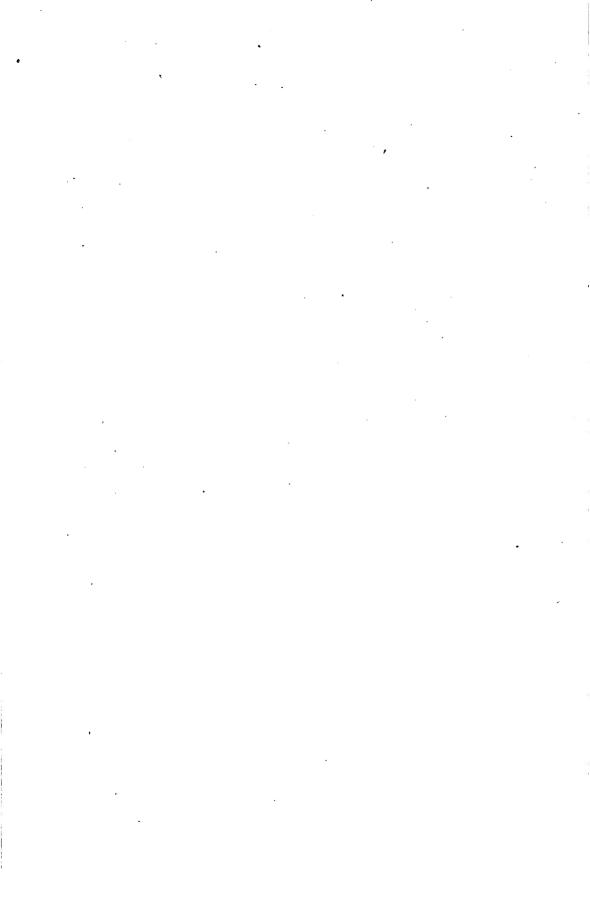
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <a href="http://books.google.com/">http://books.google.com/</a>



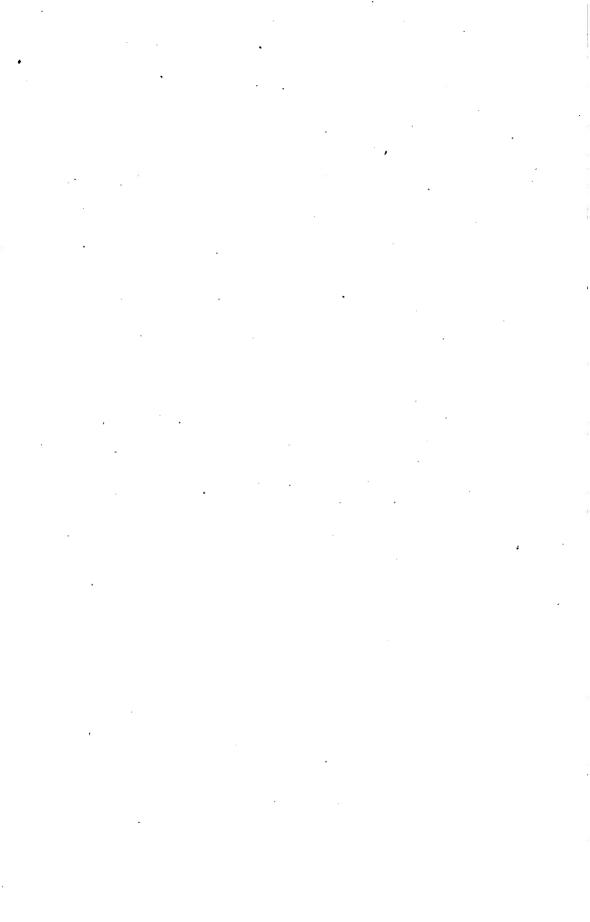




Theorem of fee







. • • . . .

				•	
		•			
·			•		
			•		
	•				
			·		
•					

# Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere

von

Dr. Otto von Fürth

Privatdozent und Assistent am physiologisch-chemischen Institut der Universität Strassburg



JENA Verlag von Gustav Fischer 1903. Alle Rechte vorbehalten.

# Seinem hochverehrten Lehrer

# Herrn Professor Dr. Franz Hofmeister

## in Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser

,		

## Vorwort.

Das vorliegende Buch verfolgt den Zweck, das auf die chemischen Lebensvorgänge wirbelloser Tiere bezügliche, bisher vorliegende Beobachtungsmaterial zusammenzufassen, kritisch zu sichten und in einen organischen Zusammenhang zu bringen. Trotz der Fülle der auf vergleichend-physiologischem Gebiete auch in chemischer Richtung bereits geleisteten Arbeit und trotzdem die Bedeutung dieses Forschungsgebietes wohl allgemein anerkannt ist, wurde eine Zusammenfassung und einheitliche Behandlung der gesamten einschlägigen Ergebnisse chemischphysiologischer Arbeit bisher niemals durchgeführt; es ist dies eigentlich um so erstaunlicher, als ja die Ausbildung der vergleichenden Methode in den morphologischen Disciplinen längst die glänzendsten Erfolge gezeitigt hat. Die "Vergleichend - physiologischen Vorträge" Krukenberg's (1886), der sich wohl ein ähnliches Ziel gesteckt hatte, sind unvollendet geblieben und waren infolge ihres vorwiegend polemischen und doch wenig kritischen Charakters nicht gerade geeignet, den Physiologen und Chemikern diese Forschungsrichtung sympathisch erscheinen zu lassen. In den chemischen Capiteln der "Physiology of Invertebrata" von Griffiths (London 1892) fand nur ein geringer Bruchteil der vorliegenden Litteratur Berücksichtigung. So waren denn die auf diesem Gebiete thätigen Forscher bisher genötigt, in jedem einzelnen Falle das Material mühsam zusammenzusuchen; -- eine um so schwierigere Arbeit, als sich dasselbe in der ganzen physiologischen, chemischen, zoologischen und medicinischen Litteratur zerstreut findet.

Der längst gehegte Plan, die Abfassung einer "Chemischen Physiologie der niederen Tiere" zu versuchen, hat bei mir feste Gestalt angenommen, als ich mir gelegentlich eines Aufenthaltes an der zoologischen Station in Neapel im persönlichen Umgange mit einer Anzahl namhafter Biologen darüber klar geworden war, ein wie starkes Bedürfnis nach einer physiologischen Auffassung der Probleme bei den modernen Zoologen längst besteht. So habe ich mich denn, insbesondere von den Herren Geheimrat *Dohrn* in Neapel und Professor *Hofmeister* auf das freundlichste ermutigt, an diese Aufgabe herangewagt; in wie weit es mir gelungen ist, dieselbe zu lösen, bleibt dem Urteile der Leser überlassen.

VI Vorwort.

Um innerhalb eines engeren Gebietes Vollständiges bieten zu können, habe ich die Grenzen meiner Arbeit derart abgesteckt, dass ich mich einerseits auf den Kreis der wirbellosen Tiere, andererseits aber, meiner speciellen Ausbildung entsprechend, auf die chemischen Gebiete der vergleichenden Physiologie beschränkte.

Die erste Einschränkung glaubte ich umsoeher machen zu sollen, als ja die in erster Linie für Mediciner geschriebenen Lehrbücher der physiologischen Chemie das Gebiet der Wirbeltiere eingehend zu behandeln pflegen, dasjenige der Wirbellosen aber wenig berücksichtigen. Ich habe mich daher begnügt, die Verhältnisse bei Wirbeltieren nur insoweit vergleichsweise anzudeuten, als es mir zur Wahrung allgemeiner Gesichtspunkte und zur Orientierung nichtmedicinischer Leser unerlässlich schien.

Was die zweite-Einschränkung betrifft, habe ich morphologische und biophysikalische Fragen nur insoweit gestreift, als das Interesse eines organischen Zusammenhanges und die Rücksicht auf zoologisch nicht gebildete Leser es unbedingt erforderte. Ich musste mich natürlich bei morphologischen Daten, ohne auf die Quellen zurückgehen zu können, damit begnügen, die Gewährsmänner zu nennen, denen ich die betreffenden Angaben verdanke.

Anders dagegen bei der Verarbeitung des eigentlichen Gegenstandes dieses Buches. Von der Ansicht ausgehend, dass eine Litteraturarbeit, die nicht aus den Quellen schöpft, wertlos sei, habe ich jede einschlägige Abhandlung, die mir zugänglich war, im Originale eingesehen. Sämtliche Arbeiten, die mir nicht im Originale zur Verfügung standen, sind in den Litteraturverzeichnissen durch den Vermerk ("citiert nach . . . .") kenntlich gemacht. Dank der Reichhaltigkeit und vortreffliche Organisation der hiesigen Universitäts- und Landesbibliothek ist die Zahl derselben keine allzu grosse. Es ist mir eine angenehme Pflicht, insbesondere den Leiter der medicinisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bibliothek, Herrn Professor Dr. Landaucr für sein gütiges Entgegenkommen, das mir die Lösung meiner Aufgabe wesentlich erleichtert hat, meines aufrichtigen Dankes zu versichern.

Den Zwecken dieses Buches entsprechend, musste die Art der Behandlung des Gegenstandes eine historisch-kritische sein. Ich habe mich nach besten Kräften bemüht, dabei möglichst sachlich und unvoreingenommen vorzugehen und objektive Beobachtung von spekulativer Betrachtung strenge zu trennen, gleichzeitig aber den Einzelfakten, soweit sich daraus im organischen Zusammenhange allgemeinere biologische Schlüsse oder Vermutungen ableiten lassen, zu ihrem Rechte zu verhelfen.

Ein Buch, wie das vorliegende, kann und soll das Studium der Originalabhandlungen für den ein einschlägiges Specialgebiet bearbeitenden Vorwort. VII

Forscher in keiner Weise ersetzen. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die Aufnahme von Zahlen, Tabellen u. dgl. im Interesse der Lesbarkeit möglichst eingeschränkt und mich stets damit begnügt, im Texte nur die Hauptpunkte und orientierenden Momente anzuführen. Ein mit Sorgfalt ausgearbeitetes, chronologisch geordnetes Litteraturverzeichnis am Schlusse jedes Capitels soll dem Leser die Auffindung der Originallitteratur und so eine eingehendere Belehrung über den betreffenden Gegenstand erleichtern.

Sollte es diesem Buche vergönnt sein, ein Weniges zur Förderung der vergleichend-physiologischen Forschung und zu einer allgemeineren Auffassung biochemischer Probleme beizutragen, so werde ich mich für die darauf verwandte Mühe reichlich belohnt erachten.

Schliesslich sei es mir gestattet, an dieser Stelle meiner Frau Margarete für die mir beim redaktionellen Teile der Arbeit geleistete treue und wertvolle Beihülfe herzlich zu danken.

Strassburg, im Oktober 1902.

•		

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Chemische Vorbegriffe	1
I. Sticktofffreie Methanderivate einfachster Art	1
II. Stickstoffhaltige Methanderivate	8
III. Kohlehydrate	15
IV. Fette	20
V. Benzolderivate	23
VI. Eiweisskörper	29
Einleitung '	
Die chemische Zusammensetzung des Protoplasmas	36
I. Abschnitt. Das Blut	43.
I. Die Körperflüssigkeiten der Echinodermen	44
II. Das Blut der Würmer	50
<ol> <li>Allgemeines 50. — 2 Chlorocruorin 52. — 3. Hämoglobin 53. — 4. Hämerythrin 55. — 5. Quantitative Zusammensetzung 58.</li> </ol>	
III. Das Blut der Mollusken	60-
1. Allgemeines 60. — 2. Hämocyanin 61. — 3. Hämoglobin 67. — 4. Farblose respiratorische Globuline 68. — 5. Kalkverbindungen in dem Blute von Muscheln 70. — 6. Gerinnung 72. — 7. Quantitative Zusammensetzung 72.	
IV. Das Blut der Crustaceen	76
<ol> <li>Blutgewinnung 76. — 2. Die zelligen Elemente des Blutes 77. — 3. Hämocyanin 78. — 4. Hämoglobin 81. — 5. Tetronerythrin 82. — 6. Gerinnung 84. — 7. Quantitative Zusammensetzung 87.</li> </ol>	
V. Das Blut der Insekten	92
1. Gefässsystem 92. — 2. Blutgewinnung 92. — 3. Melanose 93. — 4. Gerinnung 95. — 5. Blutkrystalle 95. — 6. Hämoglobin 97. — 7. Quantitative Zusammensetzung 97.	
VI. Das Blut der Tunicaten	98
VII. Vergleich des Wirbeltierblutes mit dem Blute der Wirbellosen	102
II. Abschnitt. Die Atmung	112 <sup>-</sup>
I. Die Organe der Atmung	112:

#### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
II. Respiration der Wasserbewohner	121
<ol> <li>Respirationsapparate 121. — 2. Das respiratorische Medium 123 3. Abhängigkeit der respiratorischen Aktivität von der Temperatur etc. 126. — 4. Pelagische Tiere 128. — 5. Absolute Grösse des Sauerstoff- verbrauches 129.</li> </ol>	
<ul> <li>III. Die Atmung der Landtiere</li></ul>	130
III. Abschnitt. Die Ernährung , ·	140
I. Die Ernährung der Protozoën	140
<ol> <li>Nahrungsaufnahme 140. — 2. Verdauungsvorgänge 142. — 3. Chemotaxis 145.</li> </ol>	
<ul> <li>II. Die Ernährung der Spongien</li></ul>	151
III. Die Ernährung der Knidarien	157
<ol> <li>Verdauungsapparat 157. — 2. Nahrungsaufnahme 158.</li> <li>— 3. Verdauung 160.</li> </ol>	
IV. Die Ernährung der Echinodermen	164
<ol> <li>Bau des Ernährungsapparates 164. — 2. Nahrungsaufnahme 166. — 3. Verdauungsfermente 168. —</li> <li>Resorption 169.</li> </ol>	
<ul> <li>V. Die Ernährung der Würmer</li></ul>	171
VI. Die Ernährung der Mollusken	182
1. Bau des Verdauungsapparates	182
2. Die Verdauung der Kohlehydrate	184
3. Die Verdauung der Eiweisskörper	192
4. Die Verdauung der Fette	197
5. Kalkstoffwechsel	199
6. Farbstoffe der Leber	201
7. Eisengehalt der Leber	203
8. Extraktivstoffe der Molluskenleber	206
9. Die Molluskenleber als Schutz- und Exkretionsorgan	207
10. Die Speichelsekretion der Gastropoden	208
11. Die Speichelsekretion der Cephalopoden	215
VII. Die Ernährung der Crustaceen	222
<ol> <li>Bau des Ernährungsapparates 222. — 2. Das Sekret der Leber 224. — 3. Die Resorption der Verdauungsprodukte 227. — 4. Chemische Bestandteile der Crustaceenleber 230. — 5. Die Konkretionen des Krebsmagens 234.</li> </ol>	
VIII. Die Ernährung der Arthropoden (exklusive Crusta-	
1. Bau der Verdauungsorgane 238. — 2. Nahrungsaufnahme 240. — 3. Die Verdauungsfermente der Insekten 241. — 4. Die Verdauung bei den Arachnoiden und Myriopoden 246. — 5. Die Resorption der Verdauungsprodukte 248.	238

Timates ver zeremus.	A,
IX. Vergleich der Ernährungsvorgänge der Wirbeltiere mit denjenigen der Wirbellosen	Seite 253
IV. Abschnitt. Die Exkretion	258 258
II. Die Exkretionsvorgänge bei den Mollusken	271
Anhang: Sekretion bei Tunikaten 287; bei Bryozoen 288.  III. Exkrete der Crustaceen	288 293
V. Abschnitt. Tierische Gifte	304 304
<ul> <li>II. Giftige Mollusken</li></ul>	312 320
<ul> <li>IV. Giftige Lepidopteren und Hymenopteren</li> <li>1. Lepidopteren 338. — 2. Bienen und Wespen 243.</li> <li>3. Ameisen 346.</li> </ul>	338
V. Giftige Coleopteren ,	352
VI. Abschnitt. Sekrete besonderer Art	369
I. Farbstoffsekretion der Mollusken	369 369 373 378
<ol> <li>Mucine und Mucoide</li></ol>	382
<ul> <li>III. Die Seide</li></ul>	392

1. Wachssekretion der Bienen 404. — 2. Ernährungsweise der Bienen 405. — 3. Entstehung von Wachs aus Kohlehydraten 406. — 4. Chemie des Bienenwachses 407. — 5. Cerotinsäure 409. — 6. Myricin 410. — 7. Analytisches 411. — 8. Wachs der Hummeln 413. — 9. Chinesisches Wachs 413. — 10. Cochenillewachs 413.	Seite 404
11. Psyllawaehs 415. — 12. Uebersicht 416.	
VII. Abschnitt. Die Muskeln	421
<ul> <li>I. Die Muskeleiweisskörper und ihre Beziehungen zur Wärmestarre</li></ul>	421
II. Extraktivstoffe der Muskeln	435
1. Kreatin und Kreatinin 436. — 2. Xanthinkörper 436. — 3. Taurin und Glykokoll 437. — 4. Tyrosin und Leucin 438. — 5. Harnstoff 439. — 6. Melolonthin 439. — 7. Glykogen 439.	
VIII. Abschnitt. Die Gerüstsubstanzen	441
I. Gerüstsubstanzen der Spongien und Cölenteraten .	441
<ol> <li>Spongien 441. — a) Spongin 441. — b) Chondrosia-zucker 444. — c) Jodospongin 445.</li> <li>Korallen 448.</li> <li>Gerüstsubstanzen anderer Cölenteraten 451.</li> </ol>	
II. Gerüstsubstanzen der Echinodermen und Würmer.	453
A. Echinodermen  Die Haut der Holothurien und ihre postmortale Verschleimung  B. Würmer  1. Die Röhren von Onuphis tubicola  2. Die Hüllen von Spirographis Spalanzanii  3. Die Hüllen der Echinokokken	453 453 457 457 460 461
III. Das Conchiolin	462
<ol> <li>Das Conchiolin der Muscheln 462. — 2. Conchiolin aus den Eikapseln von Gastropoden 464. — 3. Die Perlen 465.</li> </ol>	
IV. Die Cellulose der Tunikaten	467
V. Das Chitin	471
1. Historisches 471. — 2. Darstellung 472. — 3. Eigenschaften 472. — 4. Glykosamin 474. — 5. Chitose etc. 476. — 6. Chitosan 478. — 7. Aufbau des Chitins 479. — 8. Bildung des Chitins 481. — 9. Verbreitung des Chitins 482. — 10. Pupin 483.	
VI. Ueberblick	486
1. Kollagen 486. — 2. Knorpel 487. — 3. Vorkommen von Chondrin und Glutin bei Wirbellosen 488. — 4. Uebersicht 489.	
IX. Abschnitt. Die Farbstoffe der Gewebe	491
I. Die physiologische Bedeutung des Chlorophylls	100

innaitsverzeichnis.	XIII
	Seite
II. Pigmente der niedersten Tierformen	509
A Protozoen	000
B. Spongien	510
C. Cölenteraten	512
III. Pigmente der Echinodermen	518
1. Lipochrome 518. — 2. Antedonin 519. — 3. Hämatoporphyrin und Hämatin 521. — 4. Violette Pigmente der Echiniden 521. — 5. Pentakrinin 521.	
IV. Pigmente der Würmer und Mollusken	523
a) Würmer	
- 3. Exkretorische Pigmente 526.	
b) Mollusken	527
<ol> <li>Farbstoffe der Hämatinreihe 527. — 2. Melanine 528.</li> <li>— 3. Farbstoffe unbekannter Art 530. — 4. Grünes Pigment der Austern 530.</li> </ol>	
V. Pigmente der Crustaceen	533
VI. Pigmente der Insekten	
1. Strukturfarben 538. — 2. Lipochrome 539. — 3. Harnsäure und ihre Derivate 540. — 4. Der Cochenillefarbstoff 541. — 5. Der Farbstoff der Kermesschildlaus 545. — 6. Einfluss der Nahrung auf die Färbung der Insekten 546.	
Ueberblick	551
X. Abschnitt. Reservestoffe und Aschenbestandteile	561
I. Das Glykogen	
II. Die Fette	568
<ul> <li>III. Die Kalksalze</li></ul>	571
IV. Die Aschenbestandteile	585
<ol> <li>Das Eisen 585. — 2. Das Kupfer 587. — 3. Kieselsäure 588. — 4. Aschenanalysen 589.</li> </ol>	
XI. Abschnitt. Die Produkte der Sexualdrüsen	593
I. Das Sperma	593
II. Das Ei	596
1. Die Eihüllen 596. — 2. Bestandteile des Eidotters 597. — 3. Dotterpigmente 598. — 4. Fermente 600. — 5. Die Vereinigung der Spermatozoen mit dem Ei 600.	000
III. Parthenogenese infolge Einwirkung chemischer Agen-	
tien	602

#### Inhaltsverzeichnis.

	01.00
XII. Abschnitt. Die chemischen Existenzbedingungen wirbelloser Tiere	611
I. Die zur Entwickelung tierischer Organismen not- wendigen anorganischen Stoffe	611
<ul> <li>II. Die Anpassung mariner Organismen an das Süsswasser</li></ul>	618
<ol> <li>Die Anpassung von Süsswassertieren an Salzwasser</li> <li>Süsswasserformen im Meere 622. — 2. Die Fauna salzreicher Binnenseen 623. — 3. Die künstliche Anpassung von Protozoen an salzreiche Medien 625. — 4. Künstliche Anpassung von Metazoen an erhöhten osmotischen Druck 628.</li> </ol>	622
IV. Die Einwirkung toxischer Agentien auf niedere Or-	
ganismen	631
<b>Register</b>	642
Berichtigungen	669

## Chemische Vorbegriffe.

### Ueberblick der physiologisch wichtigsten organisch-chemischen Verbindungen.

Jede Beschäftigung mit biochemischen Problemen setzt naturgemäss die Kenntnis der Grundbegriffe der anorganischen und organischen Chemie voraus.

Die im nachfolgenden Abschnitte gegebene Uebersicht einer Auswahl physiologisch wichtiger Typen organisch-chemischer Verbindungen verfolgt lediglich den Zweck, den Gebrauch dieses Buches denjenigen Lesern zu erleichtern, denen es an Uebung und Fertigkeit in der Handhabung chemischer Begriffe und Formeln mangelt und denen infolgedessen eine Rekapitulation der für das Verständnis der folgenden Abschnitte erforderlichen Grundzüge der organischen Chemie nicht unwillkommen sein dürfte. Der chemisch geschulte Leser wird diesen Abschnitt, der nur Allbekanntes enthält, selbstverständlich überschlagen.

#### I. Stickstofffreie Methanderivate einfachster Art.

Man kann alle organisch-chemischen Verbindungen in letzter Linie auf das Methan CH<sub>4</sub> zurückführen, d. h. auf jene Verbindung, die entsteht, wenn jede der Valenzen des vierwertigen Kohlenstoffes durch je ein Wasserstoffatom abgesättigt wird. Dem Methan entspricht das einwertige ungesättigte Radikal Methyl CH<sub>3</sub>→. Durch Aneinanderfügen zweier Methyl-Radikale gelangt man zum Aethan wasserstoffe CH<sub>8</sub> - CH<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, dem wiederum das einwertige ungesättigte Radikal C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> $\rightarrow$ , das Acthyl entspricht. In analoger Weise kann man das Propan CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>, das Butan CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>, das Pentan CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> und fortschreitend die ganze Reihe der "gesättigten Kohlenwasserstoffe" oder "Grenzkohlenwasserstoffe" von der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> ableiten. Jedem Grenzkohlenwasserstoff entspricht ein um einen Wasserstoff ärmeres

ungesättigtes Radikal von der Zusammensetzung  $C_{n+H_{2n+1}}$ .

Indem man in einem Grenzkohlenwasserstoffe ein H durch das ein-

Fürth, Vergl. chem. Physiologie.

Alkohol z. B. vom Methan H — CH<sub>3</sub> zum Methylalkohol H·CH<sub>2</sub>·OH, und Ketone vom Aethan  $CH_3 - CH_3$  zum Aethylalkohol  $CH_3 - CH_2 \cdot OH$ , vom

CH.

Propan C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zum primären Propylalkohol CH<sub>9</sub> oder zum se-ĊH,∙OH

kundären Propylalkohol CH-OH; vom Butan C4H10 zum Butyl-

alkohol C4H9.OH, vom Pentan C5H12 zum Amylalkohol C5H11.OH u. s. w.

Von einem primären Alkohol gelangt man durch Oxydation zu einem Aldehyd, z. B.

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ & | & + O = & | & O \\ CH_2 \cdot OH & C & & H_2O \\ & & Acetaldehyd. \\ CH_3 & & CH_3 \\ & & | & & \\ CH_2 & + O = CH_2 & + H_2O \\ & & & CH_2 \cdot OH & C & O \\ \end{array}$$

Propylaldehyd.

ĊH,∙OH

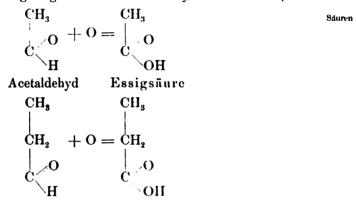
Von einem sekundären Alkohol gelangt man dagegen durch Oxydation zu einem Keton.

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CII}_3 \\ | & | \\ \text{CH} \cdot \text{OH} + \text{O} = \text{CO} & + \text{H}_2\text{O} \\ | & | & | \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & \text{Aceton.} \end{array}$$

Für die primären Alkohole ist die Gruppe CH, OH, für die sekundären Alkohole CH, für die Aldehyde CH, für die Ketone C = O · | \OH charakteristisch.

Werden in Grenzkohlenwasserstoffen mehrere, verschiedenen Kohlenstoffen angehörige Wasserstoffatome durch die einwertigen Hydroxylgruppen substituiert, so gelangt man zu mehrwertigen Alhoholen, so z. B.

Durch Oxydation gelangt man von den Aldehyden zu Säuren, z.B.



Propionaldehyd Propionsäure

Für sämtliche organische Säuren ist die einwertige Karboxylgruppe — COOH charakteristisch. Man bezeichnet die von den Grenzkohlenwasserstoffen ableitbaren Säuren als gesättigte Fettsäuren. Die wichtigsten derselben sind folgende:

Während die niedersten Glieder der Reihe in Wasser leicht lösliche, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten von stechendem Geruche sind, sind die mittleren Glieder ölig, in Wasser wenig löslich und riechen nach ranziger Butter oder nach Schweiss. Die höheren Glieder (von  $C_{10}$  an) sind fest, von paraffinartiger Konsistenz und in Wasser unlöslich.

Wird in einer Fettsäure ein Wasserstoffatom durch ein Hydroxyl

ersetzt, so gelangt man zu einer Oxysäure, z. B.

Die Oxysäuren enthalten also neben einer Karboxylgruppe auch noch eine Alkoholgruppe —  $CH_2 \cdot OH$  oder  $CH \cdot OH$ .

Zu einer wichtigen Kategorie von Säuren gelangt man, wenn man in einer Fettsäure ein Wasserstoffatom durch die einwertige Karboxyl-

Es handelt sich also um Säuren mit zwei Karboxylgruppen. Die Verbindungen dieser Kategorie sind durchwegs feste, krystallisierende, in Wasser lösliche Substanzen.

Auch von den zweibasischen Säuren können Oxysäuren abgeleitet werden.

Eine Säure komplizierter Art ist die Citronensäure

Diese Säure besitzt also 3 Karboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe.

Bei den bisher besprochenen Körpern handelt es sich um gesättigte Verbindungen, d. h. benachbarte Kohlenstoffatome der Kette sind nur durch einfache Bindungen, aneinander geknüpft. Es gibt aber auch eine wichtige Kategorie von Verbindungen, die auf ungesättigte Grenzkohlenwasserstoffe zurückgeführt werden können, in denen benachbarte Kohlenstoffatome durch 2 oder gar 3 Valenzen aneinander gekettet sind:

Bekanntlich werden Säuren von Alkalien unter Bildung von Salzen neutralisiert, indem das Metall an die Stelle eines Wasserstoffes tritt. Bei den organischen Säuren ist es stets der Wasserstoff der Karboxylgruppe, der durch das Metall ersetzt wird:

E. B. 
$$\text{CH}_3$$
 +  $\text{KOH}$  =  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3$  COOK

Essignation Ession E

Die Ester kann man als Salze betrachten, in denen das einwertige Metall durch ein einwertiges "Alkyl" (z. B. Methyl  $CH_3$ , Aethyl  $C_2H_5$  etc.) vertreten ist. So vereinigt sich z. B. die Ameisensäure mit

Aethylalkohol beim Erwärmen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu Ameisensäure-Aethylester:

$$\begin{array}{ccc} H & + C_2H_5 \cdot OH = H_2O + H \\ | & | & | \\ COO(C_2H_5) \end{array}$$

Einbasische Säuren bilden nur eine Art von Estern, z. B.

$$NO_2 \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH = NO_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O.$$
 Salpetersäure Salpetersäure-Aethylester

Zweibasische Säuren dagegen können, analog den neutralen und sauren Salzen, neutrale und saure Ester bilden, z. B.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe Halogensubkönnen als Ester der Halogenwasserstoffsäuren aufgefasst werden. produkte

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \cdot \mathbf{Cl} + \mathbf{C_2H_5} \cdot \mathbf{OH} &= \mathbf{C_2H_5} \cdot \mathbf{Cl} + \mathbf{H_2O} \\ &\quad \mathbf{Aethylchlorid} \end{aligned}$$

Es können mehrere Wasserstoffatome eines Kohlenwasserstoffes gleichzeitig durch die einwertigen Halogene vertreten, z. B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Methylenchlorid, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>B<sub>2</sub> Aethylenbromid, CHCl<sub>3</sub> Chloroform, CHJ<sub>3</sub> Jodoform, CCl<sub>4</sub> Tetrachlorkohlenstoff.

Durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus 2 Molekülen einer Anhydride einbasischen oder aus einem Molekül einer zweibasischen Säure entstehen Säureanhydride, z. B.

$$\begin{array}{l} \operatorname{CH_3 \cdot COOH} \\ \operatorname{CH_3 \cdot COOH} \\ \operatorname{Essigs\"{a}ure} \end{array} = \begin{array}{l} \operatorname{H_2O} + \\ \operatorname{CH_3 \cdot CO} \\ \operatorname{CH_3 \cdot CO} \\ \operatorname{CH_2 \cdot COOH} \\ | \\ \operatorname{CH_2 \cdot COOH} \\ \operatorname{Bernsteins\"{a}ure} \end{array} = \begin{array}{l} \operatorname{CH_2 \cdot CO} \\ \operatorname{CH_2 \cdot CO} \\ \operatorname{CH_2 \cdot CO} \\ \operatorname{CH_2 \cdot CO} \\ \end{array}$$

#### II. Stickstoffhaltige Methanderivate.

Amido-

Amidosäuren. Die physiologisch ausserordentlich wichtigen Amidosäuren entstehen aus den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatomes gegen die einwertige Amido- oder Aminogruppe — NH<sub>2</sub>.

CH<sub>2</sub>

So erhält man aus der Essigsäure | die Amidoessigsäure oder COOH

charakter, insofern sie sowohl als Säuren aufgefasst werden können — denn sie besitzen die für alle Säuren charakteristische Karboxylgruppe, — als auch als Basen, denn sie sind Substitutionsprodukte des Ammoniaks. Sie sind daher nicht nur befähigt, mit Basen Salze zu bilden, sondern  $CH_{\circ} \cdot NH_{\circ} \cdot HCl$ 

auch mit Säuren, z. B. | analog dem Salmiak NH<sub>3</sub>·HCl.

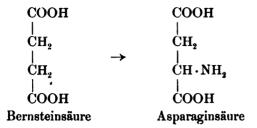
Für das Glykokoll charakteristisch ist das Kupfersalz, das durch Auflösen von Kupferoxyd in Glykokolllösung erhalten wird. Durch Benzoylierung des Glykokolls, d. h. durch Vereinigung mit dem Benzoësäurerest  $C_6H_2\cdot CO \rightarrow$  gelangt man zu der physiologisch wichtigen Hippursäure

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot COOH = H_2O + CH_2 - NH - CO \\ | COOH \\ COOH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ COOH \\ CO$$

seiner Vereinigung mit einem Phenolrest im Tyrosin unter den Eiweissspaltungsprodukten eine wichtige Rolle spielt.

Das Tyrosin krystallisiert in zierlichen Nadelbüscheln und gibt die für das Phenol charakteristische Millon'sche Reaktion (s. u.)

Ein weiteres Eiweissspaltungsprodukt, die Asparaginsäure, leitet sich von der Bernsteinsäure ab:



Kocht man eine Asparaginsäurelösung mit Kuprikarbonat, so geht ein blaues Kupfersalz in Lösung, während Kohlensäure entweicht. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in charakteristischen hellblauen Nadelbüscheln ab.

Der Asparaginsäure analog, gelangt man von der Glutarsäure

In den Amidosäuren ist der Ammoniakrest — NH, fest gebunden. Mit salpetriger Säure reagiert der Ammoniakrest nach der allge-

meinen Formel  $R \cdot NH_2 + HNO_2 = R \cdot OH + N_2 + H_2O$ 

säure COOH, vom Alanin zur Milchsäure CH-OH, von der Aspara-

Das bei der Eiweissspaltung in grösster Menge auftretende Produkt ist das Leucin (aAmidokapronsäure)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH}_3 \\ \mid \\ \operatorname{CH}_2 \\ \mid \\ \operatorname{CH}_2 \\ \mid \\ \operatorname{CH}_2 \\ \mid \\ \operatorname{COOH} \\ \operatorname{CH}^2 \\ \mid \\ \operatorname{COOH} \\ \end{array}$$

#### Kapronsäure

Das Leucin krystallisiert meist in charakteristischen, aus einer Menge nadelförmiger Krystalle zusammengesetzten Kugeln. Beim Erhitzen zerfällt es in Kohlensäure und Amylamin.

$$C_6H_{13}NO_2 = CO_2 + C_5H_{11} \cdot NH_2.$$

Diamidosäuren Durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch 2 Amidogruppen gelangt man zu den Diamidosäuren, die jedenfalls auch eine wichtige Rolle beim Aufbau des Eiweissmoleküls spielen. So leitet sich von der

COOH

CH, NH,

Durch Kohlensäureabspaltung gelangt man vom Lysin zum Kadaverin (Pentamethylendiamin)

und in analoger Weise vom Ornithin zum Putrescin CH, CH, CH, NH,

(Tetramethylendiamin).

Unter Aminen versteht man Derivate des Ammoniaks, die von letzterem durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkyle abgeleitet werden. z. B.  $NH_2$  ( $CH_3$ ) Methylamin; NH ( $CH_3$ )<sub>2</sub> Dimethylamin;  $N(CH_3)_3$  Trimethylamin;  $NH_2(C_2H_5)$  Aethylamin;  $N(C_2H_5)_3$  Triäthylamin. Die Amine sind dem Ammoniak ähnliche, basische, flüchtige Substanzen, die sich mit Säuren zu Salzen vereinigen.

$$\begin{array}{l} N(CH_3)_3 \, + \, HCl = N(CH_3)_5 \cdot HCl \ analog \ mit \\ NH_3 \quad + \, HCl = NH_4Cl \end{array}$$

Zur Charakterisierung der Amine sind ihre Platin- und Goldchlorid-Doppelverbindungen geeignet.

Vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd  $NH_4 \cdot OH$  leiten sich die Ammoniumbasen der Alkoholradikale ab; z. B.  $N(C_2H_5)_4 \cdot OH$  Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Physiologisch nicht minder wichtig als die Amidosäuren sind die Säureamide. Säureamide. Diese entstehen aus den organischen Säuren durch Substitution des Hydroxyls in der Karboxylgruppe durch die Amidogruppe, z. B.

z. B.  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$  COOH  $CO \cdot NH_2$  Essigsäure A cetamidH H

COOH  $CN \cdot NH_2$ Ameisensäure Formamid

Ainem

Während die NH<sub>2</sub>-Gruppe der Amidosäuren festgebunden erscheint, sind die Säureamide durch ihre leichte Spaltbarkeit charakterisiert. Durch Kochen mit Säuren, Alkalien, sowie mit überhitztem Wasser zerfallen sie in ihre Komponenten, nämlich in Ammoniak und in Säure z. B.

$${\rm ^{CH_3}_{1}}_{\rm CONH_2} + {\rm ^{H_2O}} = {\rm ^{CH_3}_{1}}_{\rm COOH} + {\rm ^{NH_3}}$$

Harnstoff

Der Harnstoff CO $\stackrel{\mathrm{NH_2}}{\sim}$  ist das Diamid der Kohlensäure

CO, er ist eine gut krystallisierende, in Wasser und Alkohol

leicht, in Aether nicht lösliche Substanz. Zu seiner Isolierung aus Gemengen wird seine Fähigkeit, mit Salpetersäure, mit Oxalsäure, sowie auch mit Merkurinitrat krystallinische, schwer lösliche Verbindungen einzugehen, mit Vorteil verwendet. Der Harnstoff zerfällt leicht zu Kohlensäure und Ammoniak

$$CO \sqrt{NH_2 + H \cdot OH} = CO \sqrt{OH + NH_3}$$

$$+ NH_3 + H \cdot OH = CO \sqrt{OH + NH_3}$$

Mit salpetriger Säure, ebenso wie mit Bromlauge zerfällt der Harnstoff zu Kohlensäure und Stickstoff

$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH}_{2} \\ \text{NH}_{2} \\ \text{HNO}_{2} \\ \end{array} = \begin{array}{c} \text{CO}_{2} + 2\text{N}_{2} + 3\text{H}_{2}\text{O} \\ \text{HNO}_{2} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{NH}_{2} \\ \text{NH}_{2} \\ \end{array} + 3\text{NaOBr} = \text{CO}_{2} + \text{N}_{2} + 2\text{H}_{2}\text{O} + 3\text{NaBr} \\ \end{array}$$

Wird Harnstoff vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so vereinigen sich je 2 Moleküle desselben unter Austritt von Ammoniak zu

Biuret 
$$CO$$

$$NH_{2}$$

$$NH_{3}$$

$$NH_{4}$$

$$NH_{5}$$

$$NH_{5}$$

$$NH_{5}$$

durch ausgezeichnet, dass sie eine in alkalischer Lösung violettrote Kupferverbindung giebt.

Wird im Harnstoff der Sauerstoff durch die zweiwertige Imidgruppe -- NH ersetzt, so gelangt man zum Guanidin C(NH) NH<sub>2</sub>

Dieses zerfällt beim Kochen mit Natronlauge zu Ammoniak und Harnstoff und dieser weiter zu Kohlensäure und Ammoniak.

$$\frac{\text{C(NH)}}{\text{NH}_2} + \text{H}_2\text{O} - \text{CO} \frac{\text{NH}_2}{\text{NH}_2} + \text{NH}_3$$

Als ein Derivat des Guanidins kann das im Muskelfleisch reich- Kreatin u. Kreatinin lich vorkommende Kreatin angesehen werden:

$$\begin{array}{ccc} & & \text{NH}_2 \\ & & \text{CH}_3 \\ & & \text{N} \\ & & \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$$

Bei Aufnahme eines H2O zerfällt das Kreatin in Harnstoff und Methyl-Glykokoll (Sarkosin)

$$C(NH) = CO \left( \frac{NH_2}{NH_2} + \frac{NH_2}{NH_2} + \frac{CH_3}{CH_2 - COOH} \right)$$

Durch Austritt eines H2O entsteht aus Kreatin das im Wirbeltierharn in relativ grossen Mengen auftretende Kreatinin

Zur Isolierung desselben dient die schwerlösliche Kreatinin-Chlorzinkdoppelverbindung, zum Nachweise die bei Gegenwart von Nitroprussidsalzen und Natronlauge auftretende schöne rote Färbung (Weyl'sche Reaktion.)

Durch Anlagerung zweier Harnstoffreste CO  $\stackrel{NH}{\longrightarrow}$  an den Harnsture

Rest einer aus drei Gliedern zusammengesetzten ungesättigten Fettsäure

$$\begin{array}{c} \leftarrow \text{C} \rightarrow \\ \parallel \\ \text{C} \rightarrow \text{ gelangt man zur Harnsäure CO} \\ \downarrow \\ \leftarrow \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array}$$

Die Harnsäure ist in Wasser sehr schwer löslich; ihre Alkalisalze dagegen sind leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu den Lösungen der Salze scheidet sieh Harnsäure im Form charakteristischer Krystalle ab. Die Harnsäure wird ferner aus ihren Lösungen durch Phosphorwolframsäure, durch Sättigung mit Ammoniumchlorid, sowie auch durch ein Gemenge von sog. Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung abgeschieden.

Zum Nachweise der Harnsäure bedient man sich in erster Linie der sehr empfindlichen Murexidprobe: Harnsäure wird mit Salpetersäure vorsichtig eingedampft; der rotgelbe Rückstand nimmt auf Zusatz von Ammoniak eine prachtvoll purpurrote, auf weiteren Zusatz von

Natronlauge eine blauviolette Färbung an.

Die eigentümliche Anordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome, wie man sie in der Harnsäure antrifft, wird mit dem Namen "Purinkern" bezeichnet

 $\begin{array}{c|c} \uparrow & \uparrow \uparrow \\ \hline N - C \\ \downarrow & \uparrow \\ N - C - N \\ \downarrow & \downarrow \\ \end{array}$ 

Nukleïnbasen

und die Harnsäure mit einer Kategorie anderer, phsiologisch gleichfalls sehr wichtiger Substanzen, den Nukleïnbasen (Xanthinkörpern, Alloxurkörpern), die auch diesen Kern enthalten, unter der Bezeichnung "Purinkörper" zusammengefasst. Hierher gehört das

Zur Isolierung der Xanthinkörper aus Gemengen mit anderen Substanzen verwertet man ihre Fällbarkeit durch ammoniakalische Silberlösung. Auch durch Phosphorwolframsäure werden sie gefällt. Wird eine der Xanthinbasen mit Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Natronlauge versetzt, so erhält man nur rotgelbe, niemals aber purpurrote Farbentöne.

Von besonderem Interesse ist auch die Gruppe der Cyanver-Cyanverbindungen, für welche die einwertige Gruppe  $\leftarrow C \equiv N$  charakte-

ristisch ist.

Die Blausäure HCN ist zwar keine Säure in des Wortes strenger Bedcutung, da sie kein Karboxyl enthält, ist aber dennoch befähigt, ihren Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen und so Salze zu bilden, z. B. KCN Cyankalium. Eine andere Reihe von Verbindungen, die Nitrile, leiten sich von der Blausäure ab, indem der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt wird, z. B. CH<sub>3</sub>·CN, Acetonitril (Methyleyanid).

Die Nitrile gehen durch H2O-Aufnahme (beim Kochen mit Säuren

oder Alkalien) in Fettsäuren über, z. B.

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3 \cdot CN} + 2\,\mathrm{H_2O} = \mathrm{CH_3 \cdot COOH} + \mathrm{NH_3} \\ \mathrm{Acetonitril} & \mathrm{Essigs\"{a}ure} \end{array}$$

Durch Aufnahme von Wasserstoff entstehen daraus Amine:

$$CH_3 \cdot CN + 2H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$
Acetonitril Aethylamin

Die Blausäure bildet mit Metallcyaniden eigentümliche Doppelverbindungen, z. B.  $4 \text{ KCN} \cdot \text{Fe} (\text{CN})_2 = H_4 \text{ Fe} (\text{CN})_6$  die Ferrocyanwasserstoffsäure und  $3 \text{ HCN} \cdot \text{Fe} (\text{CN})_3 = H_3 \text{ Fe} (\text{CN})_6$ , die Ferricyanwasserstoffsäure. Die Kaliumsalze derselben  $K_4 \text{ Fe} (\text{CN})_6$ , das gelbe Blutlaugensalz und  $K_3 \text{ Fe} (\text{CN})_6$ , das rote Blutlaugensalz spielen bekanntlich in der anorganischen Analyse beim Nachweise der Eisensalze eine grosse Rolle.

Durch Verbindung des Cyanradikals mit einem Hydroxyl entsteht die Cyansäure HOCN. Ersetzt mar das zweiwertige O durch das gleichfalls zweiwertige S, so gelangt man zur Rhodanwasserstoff-

säure HS - C = N.

Das Allylsenföl  $C_3H_5-N=C=S$  leitet sich dagegen von der ganz anders konstituierten Verbindung H-N=C=S durch Ersatz CH.

des Wasserstoffs durch die einwertige Allylgruppe  $\stackrel{\parallel}{\text{CH}}$  ab.

## III. Kohlehydrate.

Hexosen. Eine Kategorie von Substanzen von der grössten Hexosen. physiologischen Bedeutung sind die Zucker, die als aldehyd- oder ketonartige Derivate mehrwertiger Alkohole anzusehen sind.

Für den Typus derselben kann der Traubenzucker (Dextrose,

Glukose, Harnzucker) gelten.

Dieser leitet sich vom normalen Hexan  $\mathrm{CH_3}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_3}$  ab, indem an Stelle einer endständigen —  $\mathrm{CH_3}$ -Gruppe eine

Aldehydgruppe — C tritt, während an jedem der anderen Glieder

der Kette ein Wasserstoffatom durch ein Hydroxyl ersetzt wird, also:

und vier sekundären Alkoholgruppen.

Alle Aldehyde wirken reduzierend, da sie die Tendenz haben, sich durch Sauerstoffaufnahme in Säuren umzuwandeln R +O=R

Dieses Reduktionsvermögen der Aldehyde kommt auch der Glukose zu und ist für den Nachweis und die quantitative Bestimmung derselben von grosser Wichtigkeit.

Am häufigsten bedient man sich zum Zwecke des Zuckernachweises der Trommer'schen Probe, die darauf beruht, dass eine alkalische Kupferoxydlösung von Glukose beim Erwärmen schon unterhalb Siedehitze unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert wird. Am zweckmässigsten stellt man die Probe unter Anwendung der Fehling'schen Modifikation an, indem in der Flüssigkeit durch Zusatz von Kupfersulfat und Natronlauge ein Niederschlag von Kuprihydroxyd erzeugt

$$CuSO_4 + 2 NaOH = Na_2 SO_4 + Cu (OH)_2$$

und die blaue Hydroxydfällung durch Zusatz von etwas Seignettesalz (weinsaurem Kalinatron) in Lösung gebracht wird. Wird nun die blauc Flüssigkeit vorsichtig erwärmt, so erfolgt bei Gegenwart von Glukose Reduktion des gelösten blauen Kupferoxydhydrats zu Kupferoxydul, das sich mit gelber oder roter Farbe abscheidet:

$$2 \text{ Cu (OH)}_2 -- \text{O} == \text{Cu}_2 \text{O} + 2 \text{ H}_2 \text{O}$$

Ebenso, wie eine alkalische Kupferoxydlösung wird auch eine alkalische Lösung von Quecksilbercyanid, von Silbernitrat oder von basischem Wismutnitrat (Bocttger'sche Probe) bei Gegenwart von Glukose reduziert.

Charakteristischer als die vieldeutigen Reduktionsproben ist das Vermögen der Zucker, sich mit Phenylhydrazin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · NH -- NH<sub>2</sub> (s. u.) zu schön krystallisierenden, schwerlöslichen Verbindungen (Osazonen) zu vereinigen. Wird eine Glukoselösung mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Zusatz von essigsaurem Natron längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so entsteht zunächst ein Hydrazon:

<sup>\*)</sup> Bei dieser Schreibweise ist auf die wahrscheinliche stereochemische Konfiguratiou nicht Rücksicht genommen.

OH OH OH OH OH
$$C_{c}H_{12}O_{6}+C_{6}H_{5}\cdot NH-NH_{2} = C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-H_{1}$$

$$H_{s}H_{s}H_{s}H_{s}H_{s}H_{s}H_{s}$$

und dieses Hydrazon reagiert mit 2 weiteren Molekülen Phenylhydrazin unter Abspaltung von Anilin und Ammoniak, wobei sich das gebildete Glukosazon in Form mikroskopischer gelber Nadelbüschel abscheidet:

Während das Reduktionsvermögen und die Fähigkeit, sich mit Phenylhydrazin zu Osazonen zu verbinden, auf die Aldehydnatur des Zuckers zu beziehen ist, entspricht die Fähigkeit der Esterbildung der Gegenwart von Alkoholgruppen.

Analog wie z. B. der Aethylalkohol mit Benzoychlorid  $C_6H_5\cdot CO$  Cl (s u.) unter Bildung eines Benzoësäureesters reagiert,

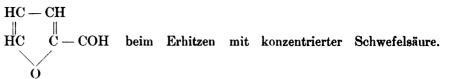
$$C_2H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot COCl = HCl + C_6H_5 \cdot COO (C_2H_5)$$
  
Aethylalkohol Benzoylchlorid Benzoësäure-Aethylester

vermag die Glucose in ihrer Eigenschaft als fünfwertiger Alkohol, jeder ihrer 5 Hydroxylgruppen entsprechend, je eine, im ganzen also 5 Benzoylgruppen aufzunehmen:

$$C_6H_7O(OH)_5 + 5C_6H_5 \cdot COCl - C_6H_7O(C_6H_5 \cdot CO_2)_5 + 5HCl.$$

Da sich die Benzoësäureester der Zuckerarten beim Schütteln der Lösungen mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge ("Benzoylierung") in Form schwerlöslicher Verbindungen abscheiden, wird dieses Verfahren vielfach benutzt, um Zucker aus Gemengen anderer Substanzen zu isolieren.

Eine für den Nachweis der Zuckerarten wertvolle Reaktion ist der Uebergang in eine cyklische Verbindung, das Furfurol



Setzt man etwas alkoholische a-Naphthollösung zu, so erkennt man die Gegenwart von Furfurol an der prachtvollen violettroten Färbung, die dieses Aldehyd der aromatischen Reihe mit dem Naphthol giebt. (Reaktion von *Molisch*).

Eine merkwürdige Eigenschaft des Traubenzuckers ist seine Gährungsfähigkeit. Durch die Wirkung des Hefepilzes zerfällt der Zucker in Aethylalkohol und Kohlensäure:

$$C_6H_{12}O_6 - 2C_2H_5 \cdot OH + 2CO_2$$

Wie alle organischen Verbindungen, die mindestens ein "assymetrisches Kohlenstoffatom" besitzen, d. h. ein solches, welches mit jeder seiner 4 Affinitäten einen anders gestalteten Komplex oder ein anderes Element festhält, sind die Zuckerarten optisch aktiv. Die Dextrose dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.

Der Glukose stereoisomer, d. h. nur durch die räumliche Anordnung der Atome von ihr unterschieden und ihr in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich sind die Mannosen, Gulosen, Galaktosen und andere Zuckerarten. Dagegen unterscheidet sich die Fruktose (Fruchtzucker, Lävulose) wesentlich von der Dextrose, insoferne sie nicht eine "Aldose", sondern eine "Ketose" ist, d. h. keine Aldehyd, dafür aber eine Ketongruppe enthält:

$$\mathrm{CH_2} \cdot \mathrm{OH} - \mathrm{CH} \cdot \mathrm{OH} - \mathrm{CH} \cdot \mathrm{OH} - \mathrm{CH} \cdot \mathrm{OH} - \mathrm{CO} - \mathrm{CH_2} \cdot \mathrm{OH}$$

Die Fruktose dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Für ihren Nachweis ist die beim Erwärmen mit Resorcin und verdünnter Salzsäure auftretende Rotfärbung (Scliwanoff' sche Ketosenreaktion) von Bedeutung.

Durch Oxydation gelangt man von der Glukose zu der Glukonsäure und zur Zuckersäure:

Durch Reduktion der Zuckersäure gelangt man zu einer Aldehyd-

COH

CH · OH

Saure, der Glykuronsaure,

CH · OH

der Physiologie des Stoffwechsels spielt.

Durch Oxydation der Galaktose gelangt man nicht zur Zucker-COOH

säure, sondern zur isomeren Schleimsäure [CH·OH], die sich von der

Zuckersäure durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet.

Pentosen. Ausser den aus 6 Kohlenstoffatomen zusammengesetzten Pentosen. einfachen Zuckern, den Hexosen, giebt es auch solche, deren Kette nur aus 5 Kohlenstoffatomen zusammengesetzt ist. Man bezeichnet dieselben

CH₂·OH CH·OH

als Pentosen: CH · OH. Hierher gehört die Arabinose, die Xylose

COH COH

und die Ribose. Die Pentosen zeigen, da sie eine Aldehydgruppe enthalten, das durch die Letztere bedingte, den Zuckern eigentümliche Reduktionsvermögen. Charakteristisch für die Pentosen ist die Leichtigkeit, mit der sie sich unter Einwirkung starker Säuren in Furfurol umwandeln:

Zum Nachweise der Pentosen dient die beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure auftretende schöne kirschrote Färbung.

Wird in einer Hexose ein Hydroxyl durch eine Amidogruppe er-Glukosamin setzt, so gelangt man zum Glukosamin

$$\mathrm{CH_2 \cdot (OH)} - \mathrm{CH \cdot (OH)} - \mathrm{CH \cdot (OH)} - \mathrm{CH \cdot OH} - \mathrm{CH \cdot (NH_2)} - \mathrm{COH}$$

das als Spaltungsprodukt zahlreicher Eiweisskörper von besonderer physiologischer Bedeutung ist. Das Glukosamin gleicht dem Traubenzucker in zahlreichen seiner Reaktionen und vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu demselben Osazon.

Disaccharide

Die Disaccharide sind Zucker von der Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>; durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, sowie durch Einwirkung gewisser Fermente (Diastasen) werden sie unter Wasseraufnahme (Hydrolyse) in 2 Hexosen gespalten:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6$$

So zerfällt der rechtsdrehende Rohrzucker bei der Hydrolyse in Dextrose und Laevulose. Da die optische Aktivität der letzteren über diejenige des rechtsdrehenden Traubenzuckers überwiegt und die Drehungsrichtung des Gemenges infolgedessen derjenigen des Rohrzuckers entgegengesetzt erscheint, bezeichnet man den Vorgang als Inversion.

Der hierher gehörige Milchzucker zerfällt bei der Hydrolyse in Galaktose und Traubenzucker. Ein Molekül Maltose (Malzzucker)

dagegen liefert 2 Moleküle Traubenzucker.

Polysaccharide

Die Polysaccharide sind hochmolekulare Verbindungen, deren Formel einem Vielfachen von  $C_6H_{10}O_5$  entspricht. Hierher gehören die Reservestoffe, in deren Gestalt Kohlehydrate im Tier- und Pflanzenkörper aufgestapelt werden. Die Stärke, die sich in Form von Körnern mit konzentrischer Schichtung in allen grünen, chlorophyllhaltigen Pflanzen findet, bildet ein weisses Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich ist und in heissem Wasser zu Kleister quillt. Der Stärkekleister wird von Jod intensiv blau gefärbt; beim Erwärmen verschwindet die Farbe um beim Erkalten wieder aufzutreten. Durch die Einwirkung von Fermenten (Diastase) sowie auch durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das grosse Stärkemolekül abgebaut, wobei zunächst sog. Dextrine als Zwischenprodukte auftreten, schliesslich aber Glukose entsteht.

Der Stärke verwandt ist das Reservekohlehydrat des Tierkörpers, das Glykogen. Dasselbe ist ein amorphes weisses, in Wasser zu einer opaleszenten Flüssigkeit lösliches, durch Alkohol fällbares Pulver, dessen Lösung mit Jod eine rotbraune Färbung annimmt. Durch Säuren sowie durch diastatische Fermente wird das Glykogen unter Bildung von Dextrinen, von Maltose und Glukose gespalten.

Zu den Polysacchariden gehört auch das Baumaterial der Zellmembranen, die Cellulose; dieselbe ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, kann aber durch Kupferoxydammoniak (Schweitzersches Reagens) in Lösung gebracht werden. Während die eigentliche Cellulose bei der hydrolytischen Spaltung nur Hexosen liefert, erhält man bei der Spaltung der Hemicellulosen neben Hexosen (Glukose, Galaktose, Mannose) auch Pentosen (Arabinose, Xylose). Aehnliches gilt für die natürlich vorkommenden Gummiarten.

### IV. Fette.

Die im Tier- und Pflanzenreiche auftretenden Fette sind vorwiegend Gemenge von Glycerinestern der Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ , der Stearinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$  und der Oelsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ ;

$$\begin{array}{c} {\rm CH_2 - O\,(C_{18}H_{35}O)} \\ \\ {\rm z.~B.~CH~-O\,(C_{18}H_{35}O)} \\ \\ \\ {\rm Tristearin:~CH_2 - O\,(C_{18}H_{35}O)} \end{array}$$

Je mehr Palmitin- und Stearinsäure ein Estergemenge enthält, desto fester ist seine Konsistenz. Der Glycerinester der Oelsäure, das Olein, ist flüssig. An Palmitin und Stearin reiche Fette bezeichnet man als Talgarten, dagegen solche, die an Olein reich sind, als fette Oele.

Beim Kochen der Fette mit Alkalien erfolgt Verseifung, wobei die Fette in ihre Komponenten, nämlich in Glycerin und die Alkalisalze der Fettsäuren (Seifen) gespalten werden:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_2} - \mathrm{O} - (\mathrm{C_{18}H_{35}O}) \, + \, \mathrm{H} \cdot \mathrm{OK} & \mathrm{CH_2} - \mathrm{OH} \\ | \\ \mathrm{CH} - \mathrm{O} - (\mathrm{C_{18}H_{85}O}) \, + \, \mathrm{H} \cdot \mathrm{OK} & \mathrm{CH} - \mathrm{OH} \, + \, 3\,\mathrm{C_{18}H_{35}O} \cdot \mathrm{OK} \\ \mathrm{CH_2} - \mathrm{O} - (\mathrm{C_{18}H_{35}O}) \, + \, \mathrm{H} \cdot \mathrm{OK} & \mathrm{CH_2} - \mathrm{OH} \\ \mathrm{Tristearin} & \mathrm{Kaliumhydroxyd} & \mathrm{Glycerin} & \mathrm{Stearinsaures\,Kali} \end{array}$$

Die Alkaliseifen sind in Wasser löslich. Dagegen werden die Seifenlösungen durch Schwermetallsalze und alkalische Erden gefällt. Auch die hohen Fettsäuren sind im freien Zustande in Wasser unlöslich und fallen beim Uebersättigen der Seifenlösungen mit Salzsäure aus. In Aether sind die Fettsäuren sehr leicht löslich und können daher durch Ausschütteln der angesäuerten Verseifungsflüssigkeit mit Aether leicht abgetrennt werden.

Neben den Estern der genannten 3 hohen Fettsäuren spielen auch die Glycerinester anderer Fettsäuren in der Natur eine grosse Rolle. So finden sich im Lorbeerfett vorwiegend Glycerinester der Laurinsäure C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, in der Muskatbutter solche der Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  etc.

Das Bienenwachs besteht dagegen hauptsächlich aus dem Palmitinsäureester des Myricylalkohols  $C_{30}H_{61}(OH)$  oder  $C_{31}H_{63}(OH)$ , das Wollfett (Lanolin) aus den Fettsäureestern des Cholesterins (s. u.)

Werden Fette mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, so entsteht aus dem Glycerin das charakteristisch und stechend riechende Akrolein:

$$\begin{array}{c|c} CH_2 \cdot OH & CH_2 \\ | & \\ CH \cdot OH - 2H_2O = CH \\ | & \\ CH_2 \cdot OH & C \\ \end{array}$$

Während reine Fette beim Schütteln mit Wasser nur schwer emulgiert werden, entsteht bei Gegenwart einer geringen Menge von Seifen ausserordentlich leicht eine sehr feine und haltbare Emulsion.

Physiologisch wichtige, im tierischen Organismus weit verbreitete Lecithin Substanzen sind die Lecithine, komplizierte Verbindungen, an deren Aufbau Glycerin, hohe Fettsäuren, Phosphorsäure und eine Base, das

Cholin, beteiligt sind. Das Cholin (OH) 
$$\cdot$$
 N CH<sub>3</sub> ist als ein Am-CH<sub>3</sub>  $\cdot$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> $\cdot$ OH

moniumhydroxyd aufzufassen, in dem drei Wasserstoffatome durch Methylgruppen substituiert werden, während ein Wasserstoff durch den einwertigen Alkoholrest  $\leftarrow C_2H_4(OH)$  ersetzt ist. Das Glycerin ist mit der Phosphor-

verknüpft, während an den beiden anderen Hydroxylen des Glycerins eine esterartige Bindung hoher Fettsäuren erfolgt, ebenso wie dies bei den gewöhnlichen Fetten der Fall ist. Je nach der Art dieser Fettsäuren sind die Lecithine von einander verschieden. So kommt z. B. dem Distearyl-Lecithin folgende Konstitution zu:

$$\begin{array}{c} CH_{2} \cdot O - (C_{18}H_{35}O) \\ CH \cdot O - (C_{18}H_{35}O) \\ \\ CH_{2} \cdot O - PO \\ \\ O - C_{2}H_{4} \cdot N \\ \\ CH_{3} \\ \\ CH_{3} \\ \\ CH_{3} \\ \\ OH \end{array}$$

Die Lecithine bilden wachsähnliche, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser kleisterartig quellbare Massen, die mit Platinchlorid charakteristische Doppelverbindungen geben.

Den Lecithinen verwandt sind die noch ungenügend studierten Jekorine, an deren Aufbau auch Kohlehydratkomplexe beteiligt sind. Die Jekorine sind in Aether leicht löslich und werden aus dieser Lösung

durch Alkohol gefällt.

Cholesterin

Als häufiger Begleiter des Lecithins tritt das Cholesterin im Tierkörper sehr verbreitet auf. Es möge hier, trotzdem es jedenfalls einer ganz anderen Körperklasse angehört, kurz erwähnt werden. Das Cholesterin hat die Zusammensetzung C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>·OH. Die Konstitution des Cholesterins ist noch nicht aufgeklärt. Es scheint sich um einen einwertigen, der isocyklischen Reihe angehörigen Alkohol zu handeln, welcher zu der in der Galle vorkommenden Cholsäure in naher Beziehung stehen dürfte. Es krystallisiert in rhombischen Täfelchen; es ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc., unlöslich in Wasser und ist durch eine Reihe von Farbenreaktionen charakterisiert. So nehmen z. B. die Täfelchen auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine karminrote, bei weiterem Zusatz von Jodjodkaliumlösung eine violette Färbung an. —

#### V. Benzolderivate.

Η  $\mathbf{C}$ CHDem Benzol kommt nach Kékulé die Konstitution Benzol HC CH

zu. Ueber die Art, wie im Benzolkerne die Kohlenstoffatome aneinander haften, gehen jedoch die Ansichten noch weit auseinander. Manche Autoren nehmen z. B. statt der drei doppelten Bindungen eine "zentrale

massen in einem Centrum gegenseitig festhalten.

Vom Benzol, das eine farblose, mit leuchtender, russender Flamme Phenol brennbare Flüssigkeit darstellt, gelangt man zum Phenol, indem man ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt:

Das Phenol (Karbolsäure) verhält sich wie ein Alkohol, insoferne es zur Esterbildung befähigt ist:

$$C_6H_5 \cdot OH + HSO_3 \cdot OH = H_2O + C_6H_5O \cdot HSO_3$$
  
Phenol Schwefelsäure Phenylschwefelsäure

Für Benzolderivate charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der Chlor, Brom und Salpetersäure auf sie einwirken. Bromwasser erzeugt in einer Phenollösung einen Niederschlag von Tribromphenol:

$$C_6H_5 \cdot OH + 3 Br_2 = C_6H_2Br_3 \cdot OH + 3 HBr$$

Beim Kochen mit Salpetersäure geht Phenol in Pikrinsäure C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Trinitrophenol) über:

$$C_6H_5 \cdot OH + 3NO_2 \cdot OH = C_6H_2(NO_2)_3OH + 3H_2O$$

Die Pikrinsäure ist, wie andere nitrierte Benzolderivate, gelb gefärbt, welche Färbung bei Alkalizusatz in braungelb umschlägt.

Mit Eisenchlorid giebt Phenol eine blauviolette Färbung. Millon's Reagens (durch Auflösen von Quecksilber in rauchender Salpetersäure dargestellt) färbt beim Erwärmen Phenol selbst bei grosser Verdünnung schön rot und eignet sich infolgedessen in hohem Grade zum Nachweise desselben.

Mehrwertige Phenole

Durch Substitution von 2 Wasserstoffatomen im Benzol durch Hydroxylgruppen gelangt man zu den Dioxybenzolen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>. Je nach der gegenseitigen Stellung der Hydroxyle unterscheidet man 3 Isomere:

Das Pyrogallol und das Phloroglucin sind Trioxybenzole C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>. Die Di- und Trioxybenzole färben sieh in alkalischer Lösung an der Luft dunkel, indem sie begierig Sauerstoff aufnehmen. Sie reduzieren Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung kräftig und geben mit Eisensalzen schöne Farbenreaktionen.

Durch Oxydation gelangt man vom Hydrochinon zum Chinon:

Ein 6 wertiges Phenol ist der Inosit  $C_6H_6(OH)_6=C_6H_{12}O_6$ , der seiner Zusammensetzung wegen früher den Zuckerarten zugerechnet wurde. Der Inosit ist eine in farblosen Prismen krystallisierende, süsslich schmeckende Substanz, die aus ihren Lösungen durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt wird. Zum Nachweise des Inosits dient die Scherer'sche Reaktion: Wird eine Inositlösung mit Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak und Chlorcalciumlösung vorsichtigt abgeraucht, so erhält man eine rosenrote Färbung.

Durch Nitrierung des Benzols gelangt man zum Nitrobenzol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NO<sub>2</sub>, einer gelblichen, nach Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit:

$$C_6H_6 + NO_2 \cdot OH = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O.$$

Anilin Durch Reduktion des Nitrobenzols gelangt man zum Azobenzol und dann zum Anilin:

Das Anilin  $C_6H_5 \cdot NH_2$  (Phenylamin) zeigt das allgemeine Verhalten der Amine. Mit Säuren verbindet es sich zu gut krystallisierenden Salzen z. B.  $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

Durch Behandlung der Salze mit salpetriger Säure entstehen Diazoverbindungen und schliesslich Phenol:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot Cl + 2H_2O$$
 salzsaures Anilin salpetrige Säure salzsaures Diazobenzol

Die Diazosalze geben beim Erwärmen leicht allen Stickstoff in Gasform ab:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl + H \cdot OH = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl$$
 salzsaures Diazobenzol Phenol

Durch Eintritt einer Phenylgruppe in das Hydrazin  $NH_2 - NH_2$  entsteht das Phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH - NH_2$ , das als Reagens auf

Aldehyde und Ketone wichtig ist.

In analoger Weise, wie man von den Grenzkohlenwasserstoffen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren gelangen kann, leitet man von Alkylsubstitutionsprodukten des Benzols und seiner Derivate eine Reihe<sup>Aromatische</sup> entsprechender Verbindungen ab:

Der Benzoësäure analog verhält sich die Phenylessigsäure  $C_6H_5$  , die Phenylpropionsäure  $C_6H_5$  , die  $CH_2-COOH$  , die  $CH_2-CH_2-COOH$ 

$$\begin{array}{c} C_6H_5\\ Zimmts\"{a}ure & ; das\ Tyrosin\ ist\ eine\ Oxyphenylamido-\\ CH = CH - COOH \\ \\ C_6H_4 - OH \\ \\ propions\"{a}ure\ CH_2 - CH - COOH. \\ \\ \end{array}$$

 $\begin{tabular}{llll} Von den mehrwertigen Phenolen leiten sich ab: die Protokatechusäure & $C_6H_3(OH)_2$ , die Gallussäure & $C_6H_2(OH_3)$ und ihr Anhydrid, \\ \hline $COOH$ & $COOH$ &$ 

das Tannin (Gerbsäure).

Vom Säureamid der Benzoësäure, dem Benzamid  $C_6H_5 \cdot CONH_2$ .  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH$ 

kann die Hippursäure | abgeleitet werden, di

beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zu Benzoësäure und Glykokoll zerfällt.

geleitet worden. Das Anhydrid derselben  $C_6H_4$  CO ist für die

Darstellung von Eosinfarbstoffen von Wichtigkeit. Durch Substitution des O durch die zweiwertige Imidgruppe gelangt man zum Phthalimid

Naphthalin Aus einer Verschmelzung zweier Benzolkerne kann man gewissermassen das Naphthalin  $C_{10}H_8$  herleiten:

Dem Phenol  $C_6H_5 \cdot OH$  entspricht das Naphthol  $C_{10}H_7(OH)$ ; dem Anilin das Naphthylamin  $C_{10}H_7(NH_2)$  etc.

Andere wichtige Stammsubstanzen sind das Anthracen  $\begin{array}{c|c} CH & C_6H_4-CH \\ \hline C_6H_4 & C_6H_4, \text{ das Phenanthren} & & \\ C_6H_4-CH & & \\ \hline C_6H_5 & & \\ \hline \\ methan & C_6H_2, \text{ das Fluoren} & \\ \hline \\ C_6H_4 & CH_2, \text{ das Triphenylmethan} \\ \hline \end{array}$ 

$$\begin{array}{c} CH_2 - C_6H_5 \\ CH(C_6H_5)_3 \,, \ das \ \ Dibenzyl \ | \\ CH_2 - C_6H_5 \end{array}$$
 u. s. w. Jede derselben bildet 
$$\begin{array}{c} CH_2 - C_6H_5 \\ \end{array}$$

den Ausgangspunkt für ungezählte Derivate, die jedoch in rein physiologischer Hinsicht, einstweilen wenigstens, kaum ein wesentliches Interesse bieten.

Von viel grösserer physiologisch-chemischer Bedeutung sind gewisse "heterocyklische" Verbindungen, deren ringförmig geschlossener Kern neben Kohlenstoffatomen auch Stickstoffatome enthält.

Wird in einem Benzolkern eine der 3 wertigen CH-Gruppen durch ein 3 wertiges Stickstoffatom ersetzt, so gelangt man zum Pyridin:

Pyridin

$$\begin{array}{c|c} CH \\ HC \\ \hline HC \\ \hline \\ N \end{array} = C_5 H_5 N$$

Das Pyridin ist eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit die beim Erhitzen alkalisch reagierende Dämpfe entwickelt. Das Pyridin wird, ebenso wie zahlreiche seiner Derivate, von einer Reihe von Substanzen gefällt, die unter der Bezeichnung "Alkaloidfällungsmittel" zusammengefasst zu werden pflegen. Hierher gehört die Phosphorwolframsäure, die Phosphormolybdänsäure, das Kaliumquecksilberjodid, das Kaliumwismutjodid, das Ferrocyankalium, das Quecksilberchlorid, das Tannin, die Pikrinsäure, das Jodjodkalium u. a.

Vom Pyridin leiten sich, analog wie vom Benzol, zahlreiche Derivate ab, z. B.  $C_5H_4(CH_3)N$ , Pikolin (Methylpyridin);  $C_5H_3(CH_3)_2N$ , Lutidin (Dimethylpyridin);  $C_5H_4N \cdot COOH$ , Nikotinsäure, (Pyridinmonokarbonsäure) u. s. w.

Durch Lösung der doppelten Bindungen des Pyridins gelangt man zum

Wird im Naphthalin eine CH Gruppe durch einen Stickstoff ersetzt,

thalin also ebenso verhält, wie das Pyridin zum Benzol.

Von besonderem Interesse sind 5 gliedrige Kerne, die aus 4 Kohlen- Furan atomen und einem zweiwertigen Elemente oder Radikal zusammengesetzt sind:

Eine Monokarbonsäure des Furans ist die Brenzschleimsäure  $C_4H_3O \cdot COOH$ . Das Aldehyd derselben ist das Furfurol  $C_4H_3O \cdot COH$ , das durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure aus Kohlehydraten, namentlich leicht aus Pentosen erhalten wird.

Das Pyrrol entsteht bei der trockenen Destillation zahlreicher stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Seine charakterisch riechenden Dämpfe färben einen mit Salzsäure benetzten Fichtenspahn karminrot.

Das Pyrrolidin 
$$\frac{H_2C}{H_2C}$$
  $CH_2$  verhält sich zum Pyrrol, wie das

 $\mathbf{CH}$ 

NH

Piperidin zum Pyridin.

Indol.

Aus einer Verschmelzung eines Benzol- und Pyrrolkernes kann

Das Indol bildet weisse Blättchen von eigentümlich fäkulentem Geruch. Seine Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschrot und giebt mit salpetriger Säure einen roten Niederschlag von Nitrosoindol  $C_8H_6N\cdot(NO)$ .

Das Skatol ist ein Methylindol 
$$C_6H_4$$
 CH. Das Indoxyl 
$$\begin{array}{c} C\\ C\\ (CH_8) \end{array}$$
 NH

ist ein hydroxyliertes Indol C<sub>6</sub>H<sub>1</sub> CH. Das Kalisalz seiner Aether-C(OH)

schwefelsäure  $C_6H_4$  CH , indoxylschwefelsaures Kali, kommt

als "Harnindican" im Harne der Wirbeltiere vor. Durch Oxydation desselben mit Chlorkalk oder Eisenchlorid bei Gegenwart rauchender Salzsäure geht dasselbe in Indigoblau über:

$$C_6H_4 \bigcirc C = C \bigcirc C_6H_4$$

$$NH \qquad NH$$

Die in der Natur vorkommenden, so ausserordentlich wichtigen, Alkaloïde sind als Derivate des Pyridins, des Chinolins, des Piperidins Alkaloïde und anderer stickstoffhaltiger Ringe anzusehen. Nur bei wenigen derselben ist die Konstitution genau festgestellt. So ist z. B. das Koniin ein Propylpiperidin C5H10N(C3H7). Das Nikotin wird als Pyridilmethylpyrrolidin aufgefasst:

Bei der Mehrzahl der kompliziert zusammengesetzten Alkaloïde ist der Aufbau des Moleküls unbekannt. Die Alkaloïde sind basische, in Wasser meist unlösliche, in Säuren unter Salzbildung lösliche Verbindungen. Durch Zusatz von Alkalien zu Lösungen der Salze werden dieselben zerlegt und die freien Alkaloïde ausgefällt. Durch die sog. Alkaloïdfällungsmittel (s. o.) werden die Alkaloïde aus ihren Lösungen niedergeschlagen. Viele Alkaloïde sind durch charakterische Farbenreaktionen ausgezeichnet.

### VI. Eiweisskörper.

Die Eiweisskörper oder Proteinsubstanzen müssen als die wichtigsten Bestandteile des Tierkörpers angesehen werden, da sie die Hauptmasse der Gewebe ausmachen und da es keine Lebenserscheinungen giebt, die nicht an ihre Gegenwart gebunden wären.

Alle echten Eiweisskörper bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, manche enthalten auch Phosphor; die prozentische Menge dieser Bestandteile schwankt innerhalb nicht allzu weiter Grenzen (etwa C 50,5-54,5%, H 6,5-7,5%, N 15-18%, S 0,3-2,0%, P 0,4-0,85%, O 21,5-23,5%).

Das Molekül der Eiweisskörper ist ein ausserordentlich grosses. Colloidale Eigen-

So wurde z. B das Molekulargewicht des Eieralbumins auf über schaften 14 000 geschätzt. Mit dem hohen Molekulargewicht der Eiweisskörper stehen gewisse Eigenschaften derselben im Zusammenhang, die als kolloidale bezeichnet werden.

Von der kolloiden Natur der Eiweisskörper ist ihre Fähigkeit abhängig, durch erhöhte Temperatur, unter dem Einflusse gewisser Fermente, durch die Einwirkung von Alkohol, sowie auch anderer Agentien zu gerinnen (koagulieren), d. h. in eine unlösliche Modifikation überzugehen. Die Eigenschaft vieler Proteïnstoffe, sich bei einer ganz bestimmten Temperatur (Koagulationspunkt) aus ihren Lösungen abzuscheiden, findet zur Charakterisierung und zur Trennung derselben von anderen Eiweisskörpern eine weitgehende Anwendung (fraktionierte

Hitzefällung).

Der kolloiden Natur der Proteinstoffe entspricht ferner die "Aussalzbarkeit". Ebenso wie viele andere hochmolekulare Substanzen, fallen die echten Eiweisskörper aus ihren Lösungen aus, wenn ihnen ihr Lösungsmittel, das Wasser, durch das Eintragen von grossen Mengen eines Neutralsalzes (z. B. Kochsalz, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Natriumsulfat) entzogen wird. Dabei scheiden sich die Eiweisskörper nicht etwa in koaguliertem, sondern in unverändertem Zustande ab und können durch Wasserzusatz jederzeit wieder in Lösung gebracht werden. Der Umstand, dass sich die Eiweisskörper durch die Leichtigkeit, mit der sie ausgesalzen werden, von einander unterscheiden, bietet einen wertvollen Behelf zur Trennung derselben. So werden z. B. Globuline von Ammonsulfat bereits bei relativ niederer Konzentration des Salzes gefällt, während die Aussalzung von Albuminen erst jenseits Halbsättigung der Lösung erfolgt (fraktionierte Salzfällung).

Kolloide Substanzen, wie es die Eiweisskörper sind, sind schwer diffusibel und passieren tierische Membranen gar nicht oder doch nur äusserst langsam. Es gelingt daher, Proteïnstoffe durch entsprechend lang fortgesetzte Dialyse gegen Wasser von ihren diffusiblen Bei-

mengungen z. B. von anorganischen Salzen, zu befreien.

Je geringer das Molekulargewicht eines Eiweisskörpers ist, desto grösser ist einerseits seine Diffusibilität und desto schwerer gelingt es andererseits, ihn durch Salzzusatz zu fällen, sowie auch, ihn in eine

koagulierte Modifikation überzuführen.

Die Krystallisierbarkeit der Eiweisskörper ist eine relativ geringe und früher war man sogar der Meinung, die Unmöglichkeit, dieselben künstlich in eine krystallisierte Modifikation überzuführen, sei eine ihrer wesentlichen Eigenschaften. Diese Auffassung ist unhaltbar geworden, seitdem es *Franz Hofmeister* gelungen ist, aus reiner, durch Halbsättigung mit Ammonsulfat von Globulin befreiter Eieralbuminlösung diesen Eiweisskörper durch sehr langsames Eindunsten in Form

gut ausgebildeter Krystalle zu erhalten.

Um die Konstitution der Eiweisskörper aufzuklären, wurden dieselben in der mannigfachsten Weise Spaltungsprozessen unterworfen, so insbesondere durch Kochen mit Mineralsäuren und Alkalien, durch überhitzten Wasserdampf, durch Verdauungsfermente (Pepsin, Trypsin), durch die Fäulnis u. s. w. und die dabei auftretenden Spaltungsprodukte, welche aus den Bruchstücken des grossen Eiweissmoleküls bestehen, genau studiert. Man gelangte so zu der Annahme, dass eine Reihe von Atomgruppen am Aufbau des Proteïnmoleküls wesentlich beteiligt sei und man konnte auch gewisse den Eiweisskörpern eigentümliche Reaktionen auf bestimmte dieser Gruppen zurückführen.

Als solche Elementargruppen wurden erkaunt:

CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>

1. Monoamidofettsäuren: So das Glykokoll | , das COOH

CH<sub>2</sub>
|
Alanin CH·NH<sub>2</sub> (dieses hauptsächlich in Form des Oxyphenylalanins
|
COOH

Monoamidosäuren

[Tyrosins] auftretend), die Asparaginsäure 
$$COOH$$
  $CH \cdot NH_2$  im Verein mit  $CH_2$   $COOH$  ihrem Säureamid, dem Asparagin  $C_2H_3 \cdot NH_2$ , die Glutaminsäure  $COOH$   $COOH$ 

Die Menge der Monoamidofettsäuren überwiegt weitaus diejenige aller anderen Spaltungsprodukte des Eiweissmoleküls.

2. Diamidofettsäure: So das Lysin  $C_5H_9(NH_2)_2 \cdot COOH$  (Diamido-saure)  $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH \cdot COOH$  kapronsäure); ferner das Ornithin | NH2 | NH2 | NH2 (Diamidovaleriansäure); letzteres als Spaltungsprodukt des Arginins  $NH_2 - NH_2 - NH_2$ 

Auch das seiner Konstitution nach noch nicht aufgeklärte Histidin dürfte vielleicht hierher zu zählen sein.

Auf die Gegenwart von Diamidosäuren in Eiweisskörpern dürfte ihre Fällbarkeit durch die sogenannten "Alkaloidfällungsmittel" (Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdansäure, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure, Pikrinsäure, Ferrocyankalium bei Gegenwart von Essigsäure etc.) zu beziehen sein.

3. Cyklische Gruppen: Abspaltbar als Benzoësäure  $\begin{array}{c} C_6H_5\\ | COOH \end{array}$ , Cyklische COOH COOH, COOH, Phenylessigsäure  $\begin{array}{c} C_6H_5\\ | COOH \end{array}$ , Phenylpropion-CH2 COOH

$$\begin{array}{c|c} C_5H_4-OH & CH \\ \hline Tyrosin \ CH_2-CH-COOH, Indol \ C_6H_4 & NH \\ \hline NH_2 & H_2C & CH_2 \\ \hline Skatol \ C_6H_4 & CH, Pyrrolidinkarbonsäure \\ \hline NH & NH_2 & CH_2 \end{array}$$

Auf die Gegenwart aromatischer Gruppen ist zweifellos die Xanthoproteïnreaktion der Eiweisskörper zu beziehen, d. h. die beim Kochen mit Salpetersäure erfolgende Bildung gelber Nitroprodukte, die beim Uebersättigen mit Natronlauge eine Orangefärbung annehmen. Die Reaktion von Millon ist der Oxyphenylgruppe eigentümlich und lässt sich in schönster Weise, wie bereits erwähnt, auch mit reinem Phenol, sowie mit Tyrosin, erhalten. Wird Eiweiss mit Millon'schem Reagens anhaltend gekocht, so nimmt es eine rote Färbung an.

Bei der Eiweissspaltung durch Trypsinverdauung treten aromatische Komplexe im sog. Tryptophan zutage, einer Substanz, die mit Brom violett gefärbte Produkte liefert.

Kohlehydrate 4. Kohlehydratkomplexe. Bei der Spaltung zahlreicher Eiweisskörper wurden amidierte Hexosen (Glukosamin) erhalten; auch Pentosen wurden als Spaltungsprodukte gewisser Proteinstoffe gefunden. Wie bereits früher auseinandergesetzt wurde, entsteht sehr leicht Furfurol aus Kohlehydraten. Zahlreiche Farbenreaktionen der Eiweisskörper sind auf die Entstehung von Furfurol aus dem Eiweisszucker unter der Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren zu beziehen. So die Reaktionen von Molisch (Rotviolettfärbung beim vorsichtigen Erwärmen einer Eiweisslösung mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Naphthol) und von Liebermann (violette Färbung beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure).

Schwefelhaltige Gruppen 5. Schwefelhaltige Gruppen. Als solche wurden das Cystin\*)

CH<sub>2</sub> - S - S - H<sub>2</sub>C

CH - NH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> - HC, das Methylmerkaptan CH<sub>3</sub>·SH, das Aethyl
COOH HOOC

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

S und die Thiomilchsäure | gefunden.

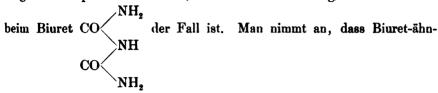
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

COOH

<sup>\*)</sup> Nach den der neuesten Zeit entstammenden Untersuchungen Friedmann's (Hofmeister's Beiträge z. chem. Physiol. 1902) kann das als Stoffwechselprodukt wichtige  $\begin{array}{c|c} CH_2-NH_2\\ Taurin & durch Kohlensäureabspaltung und Oxydation aus dem Cystin abge-CH_2-HSO_8\\ \end{array}$  leitet werden.

Ein Teil des Schwefels im Eiweissmolekül ist locker gebunden und beim Kochen der Eiweisslösung mit Bleiacetat und Natronlauge durch die Bildung schwarzen Bleisulfids leicht nachweisbar.

Zu den allgemeinen Eiweissreaktionen gehört auch die Biuret-Bluret reaktion. Eiweisslösungen geben, mit einem Ueberschuss von Natronlauge und Kupfersulfat versetzt, eine violettrote Färbung, ebenso wie dies



liche Gruppen, etwa wie O = C - N - C = O, im Eiweissmolekül vor-

handen seien.

Ausser den angeführten Eigentümlichkeiten wäre die Fällbarkeit durch starke Mineralsäuren, durch Metallsalze (z. B. Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Bleiacetat etc.), sowie durch Alkohol den Eiweissreaktionen allgemeinerer Art zuzuzählen.

Die Mannigfaltigkeit der Proteïnstoffe ist eine so grosse, dass eine genauere Charakterisierung derselben den Rahmen dieser Zusammenfassung weit überschreiten würde. Nur einige der wichtigsten Typen mögen eine kurze Erwähnung finden.

Die Albumine sind in Wasser lösliche Eiweissstoffe; ihre Lösungen Albumine u. gerinnen beim Kochen. Durch Ammonsulfat sind Albumine erst bei hoher Salzkonzentration (jenseits Halbsättigung) fällbar. Durch wenig Säure oder Alkali werden sie nicht gefällt; ebensowenig durch Dialyse.

Die Globuline sind löslich in verdünnten Neutralsalzlösungen, unlöslich dagegen in reinem Wasser. Durch Dialyse, ebenso wie durch Zusatz von viel Wasser werden die Globuline gefällt, um bei Zusatz von ein wenig Neutralsalz wieder in Lösung zu gehen. Durch konzentrierte Neutralsalzlösungen werden sie leichter ausgesalzen, als Albumine. So ist ihre Abscheidung bei halber Sättigung mit Ammonsulfat bereits eine vollständige. Eine sehr salzarme Globulinlösung wird auch durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. In der Hitze koagulieren die Globuline.

Die Muskeleiweisskörper (Myosin, Myogen) sind durch die Gerinnbare Eigentümlichkeit ausgezeichnet, spontan in eine kongulierte Modifikation überzugehen; ebenso gerinnt das Fibrinogen unter der Einwirkung des

Die Histone werden aus ihrer wässrigen Lösung durch Ammoniak Histone gefällt. Sie geben mit Salpetersäure einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder auftritt. Durch Kochen der salzhaltigen Lösungen werden die Histone zum Teil gefällt, jedoch nicht denaturiert, wie dies bei einer eigentlichen Gerinnung der Fall ist.

Während Albumine und Globuline in erster Linie Bestandteile Nukleotierischer Säfte sind, sind die Nukleoalbumine eigentliche Protoplasmabestandteile. Dieselben sind in Wasser wenig, in verdünnten Alkalien dagegen leicht löslich und werden aus ihren alkalischen Lösungen durch den Zusatz von Säuren gefällt. Die Nukleoalbumine sind phosphorhaltig; bei der Verdauung durch Pepsin-Salzsäure bleibt ein phos-

phorreiches Pseudonuklein oder Paranuklein zurück. Den Nukleoalbuminen wird meist das Kasein, das Vitellin etc. zugerechnet.

Nukleoproteïde Die Nukleoalbumine dürfen nicht mit den Nukleoproteiden verwechselt werden. Diese wichtigen Bestandteile des Protoplasmas sind gleichfalls phosphorhaltig, in Wasser unlöslich, in Alkalien löslich, durch Säuren fällbar; auch hinterlassen sie bei der Pepsinverdauung einen phosphorreichen Nukleinrückstand. Sie sind aber von den Nukleoalbuminen dadurch scharf unterschieden, dass sie beim Kochen mit Mineralsäuren Xanthinkörper (Nukleinbasen) liefern, was bei den ersteren nicht der Fall ist. Manche Nukleoproteide besitzen einen Zuckerkomplex in ihrem Molekül und können als phosphorhaltige Glykoproteide bezeichnet werden.

Glykoproteïde

Wie schon erwähnt, beteiligen sich Kohlehydratkomplexe am Aufbau vieler Eiweisskörper. Auf einen jeden dieser Stoffe könnte also die Bezeichnung "Glykoproteid" Anwendung finden, falls man es nicht vorzieht, dieselbe für besonders zuckerreiche Proteinstoffe zu reservieren. Zu den letzteren gehören die Mucine, deren schleimige, fadenziehende Lösungen mit Essigsäure einen im Ueberschuss der Säure unlöslichen Niederschlag geben und deren Zucker leicht durch Zerkochen mit verdünnten Mineralsäuren abgespalten werden kann. Den Mucinen in vieler Hinsicht ähnlich ist eine Gruppe von Eiweisskörpern, die als Mukoidsubstanzen zusammengefasst werden. Scharfe Grenzen zwischen den Kategorien wird man hier, wie vielfach bei der Nomenklatur der Eiweisskörper, vermissen.

Hämoglobin

Ein eigenartiges Proteïd ist der rote Farbstoff des Wirbeltierblutes, das eisenhaltige Hämoglobin, welches durch sein Sauerstoffbindungsvermögen ausgezeichnet ist und sich durch lockere Anlagerung von Sauerstoff zu Oxyhämoglobin umwandelt. Auch mit Kohlenoxyd und mit Stickoxyd geht das Hämoglobin Verbindungen ein. Siedchitze sowie auch durch Einwirkung von Säuren und Alkalien zerfällt das Hämoglobin in einen eisenfreien Eiweisskörper (Globin) und in eisenhaltiges Hämatin bezw. Hämochromogen, je nachdem die Zersetzung bei Gegenwart oder bei Abschluss von Sauerstoff erfolgt. Durch Einwirkung von Eisessig auf Hämatin bei Gegenwart von Kochsalz erhält man Hämin in Form charakteristischer rhombischer Krystalle. Durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Hämoglobin gelangt man zum eisenfreien Hämatoporphyrin, das, neueren Forschungen zufolge, als ein Pyrroldcrivat angeschen werden muss. Das Hämoglobin und zahlreiche seiner Derivate geben charakteristische Absorptionsspektren, die beim Nachweise derselben eine grosse Rolle spieler.

Albuminoïde

Den echten Eiweisskörpern schliesst sich eine Gruppe anscheinend etwas einfacher konstituierter Substanzen an, die als Albuminoïde zusammengefasst zu werden pflegen.

Hierher gehört das Kollagen (leimgebende Substanz), der Hauptbestandteil der Bindegewebsfibrillen. Dasselbe liefert bei der Zersetzung, neben anderen Eiweisszerfallsprodukten, besonders viel Glykokoll, dagegen fehlt das Tyrosin. Es ist in Wasser, Neutralsalzlösungen und verdünnten Alkalien unlöslich. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht es in Leim über; die klebrige Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten.

Die Keratine oder Hornstoffe sind sehr schwefelreiche Proteinsubstanzen, die durch ihre grosse Resistenz gegenüber Lösungsmitteln, sowie auch gegenüber Verdauungsfermenten ausgezeichnet sind. Für das schwer lösliche Elastin, den Hauptbestandteil des elastischen Gewebes, ist neben seiner relativen Resistenz gegen chemische Agentien, sein hoher Kohlenstoff- und sein niederer Schwefelgehalt charakteristisch.

Zu den Albuminoïden gehören ferner das Fibroïn der Seide; das Spongin aus der Gerüstsubstanz der Schwämme; das Conchiolin, die organische Grundsubstanz der Muschelschalen; das Corneïn aus dem Achsenskelette gewisser Korallen, der Byssus und viele andere Substanzen, von denen später ausführlich die Rede sein wird.

Schliesslich sollen noch einige Umwandlungsprodukte nativer Eiweiss-

körper hier Erwähnung finden.

Durch Einwirkung verdünnter Säuren bez. Alkalien entstehen aus Albuminate nativen Proteïnstoffen Acidalbumine und Alkalialbuminate. Dieselben sind in Säuren und Alkalien leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich. Sie werden infolgedessen durch Neutralisation gefällt.

Bei der Einwirkung von Verdauungsfermenten sowie auch von Säuren und Alkalien auf Eiweisskörper entstehen, bevor sich das Proteinmolekül in seine Elementargruppen (Amidosäuren, Diamidosäuren, cyklische Komplexe etc.) auflöst, eine Reihe von Zwischenprodukten, indem das grosse Eiweissmolekül zunächst in eine Anzahl kleinerer, jedoch noch immer hochmolekularer Komplexe zerfällt. Dieselben werden als Albu-Albumosen mosen und Peptone bezeichnet. Die Mannigfaltigkeit dieser Produkte ist eine ausserordentlich grosse. So sind z. B. manche Albumosen sehr kohlehydratreich, andere sehr schwefelreich, andere wieder enthalten viel cyklische Derivate u. s. w. und diese Verschiedenheit offenbart sich naturgemäss in ihrem Verhalten in Bezug auf die oben angeführten Gruppenreaktionen. So wird beispielsweise eine Albumose, die keinen Kohlehydratkomplex enthält, weder die Reaktion von Molisch noch diejenige von Liebermann geben.

Als Hauptkategorien kann man unterscheiden:

a) Primäre Albumosen; dieselben sind durch Halbsättigung mit Ammonsulfat, ferner durch Kupfervitriol, durch Ferrocyankalium und Essigsäure sowie auch durch Salpetersäure aus ihren Lösungen fällbar. Die Salpetersäurefällung geht beim Erwärmen in Lösung, um beim Erkalten wieder aufzutreten.

b) Sekundäre Albumosen (Deuteroalbumosen). Dieselben werden zum Teil bei Sättigung mit Ammonsulfat, zum Teil aber erst nach Zusatz von ein wenig Schwefelsäure zur gesättigten Lösung gefällt.

Die vorgenannten Fällungsmittel geben keine Niederschläge.

c) Die Peptone werden durch Ammonsulfat überhaupt nicht gefällt, ebensowenig durch die vorerwähnten Fällungsmittel, wohl aber, wenn auch zum Teil unvollständig, durch die Alkaloidreagentien. Die Peptone diffundieren, entsprechend ihrem relativ geringen Molekulargewicht, ziemlich leicht durch tierische Membranen.

Weder Albumosen noch Peptone koagulieren beim Erwärmen ihrer

Lösungen.

# Einleitung.

## Die chemische Zusammensetzung des Protoplasmas.

Jedes Studium physiologischer Vorgänge, von welchen Gesichtspunkten auch immer es ausgehen möge, führt notwendigerweise zur Betrachtung des Protoplasmas, des morphologischen Substrates aller Lebens-

erscheinungen.

Auch ein vergleichend-physiologisches Studium der chemischen Vorgänge im Bereiche der verschiedenen Formen tierischer Organisation muss naturgemäss auf eine Betrachtung des Protoplasmas und seiner chemischen Konstitution zurückgreifen und eine Vertiefung der Erkenntnis derselben anstreben, wenngleich sich jeder denkende Naturforscher sicherlich darüber im klaren ist, dass auch der vollkommenste auf diesem Wege erreichbare Einblick mit einer Lösung des Rätsels des Lebens

keineswegs identisch wäre.

"Wie eine Uhr mit dem Einstampfen aufhört eine Uhr zu sein", sagt treffend der geistvolle Pflanzenphysiologe Pfcffcr\*), "obgleich Qualität und Quantität des Metalls unverändert bleibt, so ist auch mit dem Zerreiben eines jeden Protoplasten das Leben und alles damit Verkettete unwiederbringlich vernichtet, obgleich in diesem Gemische nach Qualität und Quantität dieselben Stoffe vereinigt sind, wie zuvor. Schon diese Ueberlegung sagt unzweideutig aus, dass selbst die beste chemische Kenntnis der im Protoplasma vorkommenden Körper für sich allein ebensowenig zur Erklärung und zum Verständnis der vitalen Vorgänge ausreichen kann, wie die vollendetste chemische Kenntnis von Kohle und Eisen zum Verständnis einer Dampfmaschine und der mit dieser betriebenen Buchdruckerpresse."

Wenn man sich also auch auf der einen Seite vor einer Ueberschätzung der auf dem Wege der chemischen Analyse einer Lösung zugänglichen Probleme zu hüten hat, so muss doch auf der anderen Seite die Erforschung der chemischen Zusammensetzung des Protoplasmas sicherlich als eine der wichtigsten Aufgaben der Physiologie bezeichnet

werden.

Als geeignetstes Muterial für das chemische Studium einfachen, nicht zu komplizierten Geweben organisierten Protoplasmas gelten die Myxo-

<sup>\*)</sup> Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., 1897, Bd. I, p. 3.

myceten (Schleimpilze), jene eigentümlichen, an der Grenze zwischen Tier- und Pflanzenreich stehenden Lebewesen, die man in Form verzweigter Netze und Stränge auf morschem Holze, auf Gerberlohe u. dergl. antrifft. Diese Gebilde bestehen aus nackten, in langsamer fliessender Bewegung befindlichen, von Zellkernen durchsetzten Protoplasmamassen (Plasmodien). Weitaus das meiste, was wir über die chemische Zusammensetzung des einfachen Protoplasmas wissen, verdanken wir den verdienstvollen, an solchen Myxomyceten durchgeführten Untersuchungen von Reinke und Rodewald<sup>8</sup>) und zwar beziehen sich dieselben im wesentlichen auf die Plasmodien des Aethalium septicum, eines unter dem Namen "Lohblüte" bekannten, auf Gerberlohe wuchernden Schleimpilzes.

Das Protoplasma der Myxomyceten besteht etwa zu einem Drittel aus einer schwammigen Gerüstsubstanz, und zu zwei Dritteln aus einer die Maschenräume erfüllenden, abpressbaren Flüssigkeit (Enchy-Die Gerüstsubstanz ihrerseits enthält noch wiederum mehr als lema).

70 % Wasser.

Die Hauptbestandteile eines jeden Protoplasmas sind Eiweiss-Eiweiss
Die Hauptbestandteile eines jeden Protoplasma durchträn
Körper kenden Flüssigkeit von vornherein gelöst, zum Teil durch Wasser, Neutrallösungen oder durch schwach alkalische Flüssigkeiten extrahierbar. Die Hauptmasse einer jeden Zelle besteht aber aus schwer löslichen, daher einer chemischen Untersuchung nur unvollkommen zugänglichen Proteinsubstanzen, den "Plastinen".

Reinke and Rodewald8) erhielten durch Extraktion von Plasmodien mit Natriumchloridlösung (10/0) und Sättigung der Auszüge mit Kochsalz einen Eiweisskörper, den sie, um seine Analogie mit den Proteinsubstanzen des zu Muskelgewebe organisierten kontraktilen Protoplasmas anzudeuten, als Myosin bezeichneten. Aus der mit Kochsalz gesättigten Lösung schied sich auf Zusatz kohlensäurehaltigen Wassers ein anderer Eiweisskörper ab, den die Autoren mit dem Namen "Vitellin\*)" belegten. Die Angaben in Bezug auf diese Substanzen sind jedoch viel zu dürftig, als dass eine Entscheidung darüber möglich wäre, inwieweit obige Bezeichnungen berechtigt sind.

Durch Extraktion des Protoplasmas mit verdünnter Natronlauge und Fällung durch Neutralisation mit Salzsäure wurden phosphorhaltige

Eiweisskörper ("Nukleïne") erhalten.

Die Hauptmasse des Protoplasmas besteht aber, wie erwähnt, aus schwer löslichen "Plastinen". Die Analyse derselben, d. h. des Rückstandes, der von den Plasmodien nach Erschöpfung mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether zurückgeblieben war, ergab die Zusammensetzung C 59,5%, H 7,2%, N 11,9%. Auffallend ist der im Vergleiche zu anderen Eiweisskörpern sehr nicdrige Stickstoffgehalt; man muss sich jedoch vergegenwärtigen, dass irgend welche Garantien

<sup>\*)</sup> Die Bezeichnung Vitellin bezog sich ursprünglich auf einen charakteristischen Bestandteil des Hühnerei-Dotters. Nach Hoppe-Seyler wären Eiweisskörper ähnlicher Art als regelmässige Bestandteile des Zellprotoplasmas anzusehen. Nach Untersuchungen neueren Datums sind aber die sogen. "Vitelline" Substanzen verschiedener Art; z. T. reihen sie sich den Nukleoalbuminen an. Vergl. O. Hammarsten, Lehrbuch d. physiol. Chemie, 3. Aufl., p. 80.

für die chemische Einheitlichkeit des analysierten Materials nicht geboten sind.

Die aus den Maschenräumen der Plasmodien durch Abpressen abtrennbare Flüssigkeit enthält reichliche Mengen (7-8%) eines bei

58-64% koagulierenden Eiweisskörpers.

Die vorerwähnten dürftigen, auf die Eiweisskörper des Protoplasmas niederster Lebewesen bezüglichen Angaben finden in einigen Punkten durch die im physiologischen Institut zu Jena ausgeführten Untersuchungen Sosnowski's 13) eine Ergänzung. Dieser Autor unterzog sich der mühevollen Aufgabe, Infusorien in einer zur chemischen Untersuchung ausreichenden Menge zu sammeln. Zu diesem Zwecke kultivierte er Paramäcien in Heuinfusen und liess die durch Seide filtrierte und stark verdünnte Kulturflüssigkeit in hohen cylindrischen Gefässen stehen. Vermöge der von Jensen beschriebenen negativen Geotaxis sammelten sich die Infusorien im oberen Teile des Gefässes an; die Paramäcien enthaltende Wasserschicht wurde dann abgehoben und centrifugiert.

Durch Extraktion der so gewonnenen und mit Quarzsand verriebenen Infusorienleiber mit Wasser wurden Lösungen erhalten, die sich bei neutraler Reaktion in der Hitze nicht koagulierbar erwiesen. Schwaches Ansäueren, ebenso wie auch Sättigung mit Ammonsulfat bewirkte vollständige, Sättigung mit Kochsalz unvollständige Fällung. Die Infusorienleiber wurden scheinbar von Pepsinsalzsäure nicht angegriffen. Sie lösten sich leicht in verdünnten Alkalien (Kalilauge 0,2% oder Natriumkarbonat 0,3%). Durch Neutralisieren einer alkalischen Lösung mit Essigsäure wurde eine phosphorhaltige Eiweissfällung erhalten, die beim Erwärmen mit Phlorogluein und Salzsäure die für Pentosen (s. o.) charakteristische Rotfärbung gab. Dieser Befund ist von Interesse, insofern es sich neuerdings herausgestellt hat, dass Pentosen beim Aufbau

gewisser Gewebseiweisskörper eine wichtige Rolle spielen.

Immerhin sind, dem Gesagten zufolge, unsere Kenntnisse hinsichtlich der Protoplasmaeiweisskörper der niedersten Organismen recht dürftiger Art. Eine sorgfältige Untersuchung der Proteïnsubstanzen der unschwer zugänglichen Myxomycetenplasmodien unter Anwendung der modernen, im Laufe des letzten Decenniums bedeutend vervollkommneten Versuchs-

technik wäre sicherlich eine dankbare Aufgabe.

Kohlehydrate

Ausser den Eiweisskörpern finden sich auch der Kohlehydratreihe angehörige Substanzen in jeder Zelle. Kühne 4) erkannte, dass die Plasmodien von Aethalium bedeutende Mengen von Glykogen ([C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sub>x</sub>) enthalten, dessen Identität mit dem Glykogen der Wirbeltierleber und der Muskeln festgestellt werden konnte. Reinke und Rodewald 8) isolierten Glykogen aus dem Myxomycetenprotoplasma, indem sie dasselbe mit Wasser aufkochten, die Extraktionsflüssigkeit mit Alkohol fällten, den Niederschlag mit Kalilauge kochten und die Lösung wieder mit Alkohol versetzten. Sie erhielten so ein stärkemehlartiges Pulver, das mit Wasser eine opalescente Lösung gab, auf Jodzusatz eine schöne weinrote Färbung annahm und durch Diastase in Traubenzucker um-Auch nach dem Verfahren Brücke's, wobei der gewandelt wurde. Glykogenfällung eine Beseitigung der Eiweisskörper durch Jodquecksilberkalium und Salzsäure vorausgeht, konnte dieses Kohlehydrat dargestellt werden. Das Filtrat der Glykogenfällung soll noch eine Substanz enthalten, die durch Kochen mit Säure die Fähigkeit erhält, Fehling'sche Lösung zu reduzieren und die von den genannten Autoren als "Aethaliumzucker" bezeichnet wird.

Muntz<sup>5</sup>) behauptete, durch Extraktion der Aethaliumplasmodien mit Alkohol eine reichliche Krystallisation von Trehalose erhalten zu haben, einer im Pflanzenreiche, insbesondere bei Schwämmen verbreiteten Zuckerart. Reinke und Rodewald b) bemerken bezüglich dieser nicht ausreichend präzisierten Angabe, dass sich dieselbe auf kaum etwas anderes, als auf die Gegenwart von Asparagin beziehen könne.

Jedes Protoplasma scheint ferner fettartige Substanzen zu ent- Fette und halten. Dieselben konnten aus den Plasmodien mit Aether ausgezogen werden. Die Aetherextrakte wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abgedampft, der Rückstand durch Aether von Cholesterin (s. u.) befreit, sodann in Wasser gelöst und die erhaltene Seifenlösung mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich feste, in Wasser unlösliche, hohe Fettsäuren abschieden, die als Stearinsäure C18 H36O2, Palmitinsäure C<sub>16</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub> und Oelsäure C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> erkannt wurden. Die Gegenwart von Glycerin verriet sich durch die Akroleinreaktion\*). Doch scheint nur ein geringer Bruchteil der hohen Fettsäuren in Gestalt von Fetten (Glyceriden) vorhanden zu sein; eine weit grössere Menge davon findet sich in Form von Kalkseifen (Kalksalzen) | Reinke und Rodewald 8)].

Die Kalkseifen können aus dem Protoplasma nicht mit Aether extrahiert werden; man erhält die in dieser Form gebundenen Fettsäuren, indem man die mit Aether völlig erschöpften Plasmodien mit verdünnter Salzsäure kocht, die Säuren auf diese Art in Freiheit setzt und sodann die mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Masse neuerlich mit Aether extrahiert.

Ein konstanter Protoplasmabestandteil scheint auch das Lecithin Lecithin zu sein, jene komplizierte fettartige Verbindung, die, wie oben auseinandergesetzt worden ist, aus Glycerinphosphorsäure, hohen Fettsäuren und einer Base, dem Cholin, zusammengesetzt ist. Reinke und Rode-wald's) lösten den Aetherextrakt aus Aethalium in Alkohol, schüttelten mit Natriumkarbonat, um alle freien Fettsäuren zu binden, dampften ein und extrahierten den Rückstand wieder mit Aether. Der nach Abdunsten des Aethers erhaltene Lösungsrückstand wurde mit Baryumhydroxyd gekocht und das nunmehr durch Spaltung entstandene Barytsalz der Glycerinphosphorsäure nach dem Vorgange von Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. physiol. Chemie 3, p. 378) nachgewiesen.

worfen (z. B. durch Erhitzen mit saurem Kaliumsulfat), so geht es in das charakteristisch riechende Akrolein (Akrylsäurealdehyd) über:

$$\begin{array}{ccc} CH_{2} \cdot OH & CH_{2} \\ \downarrow & CH \cdot OH - 2 H_{2}O = CH \\ \downarrow & CH_{2} \cdot OH & C \\ \downarrow & C \\ \downarrow & C \\ \end{pmatrix}$$

Flüchtige Fettsäuren Durch fraktionierte Destillation des Aetherextraktes aus Myxomycetenplasmodien mit Schwefelsäure wurden flüchtige Fettsäuren erhalten. Das Destillat wurde mit Calciumchlorid gesättigt, wobei sich ein Oel abschied. Dieses wurde abgetrenut, in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Barytwasser ausgeschüttelt, wobei die Fettsäuren in Form ihrer Barytsalze in die wässerige Schicht übergingen. Die Lösung wurde durch Kohlensäure vom Barytüberschuss befreit, worauf beim Eindunsten die Barytsalze auskrystallisierten. Aus dem Baryumgehalte der aus 2 Fraktionen erhaltenen Präparate wurde auf die Anwesenheit von Buttersäure (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) und Propionsäure (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) geschlossen. Auch kleine Mengen von Ameisensäure (H·COOH),

Essigsäure (CH<sub>3</sub>·COOH), Oxalsäure (COOH) und Kapronsäure

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) scheinen in den Plasmodien enthalten zu sein.

Milchsäure

Zur Prüfung auf Milchsäure [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)·COOH] wurde das mit Aether erschöpfte Protoplasma mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser aufgenommen, mit Zinkoxyd gekocht und filtriert. Es schieden sich nadelförmige Krystalle ab, die mit denjenigen des Zinklaktates in ihrer Form übereinstimmten. Eine Identifizierung auf analytischem Wege liegt allerdings nicht vor.

Asparagin

Ein weiterer Bestandteil der Myxomycetenplasmodien ist eine COOH

Amidosäure, das Asparagin  $\overset{\cdot}{C}_2H_3\cdot NH_2$  . . . (s. o.) "Ein Teil des mit  $\overset{\cdot}{C}O\cdot NH_2$ 

Bleiessig ausgefällten Extraktes wurde auf einen Dialysator gebracht; die durch das Pergamentpapier gegangene Lösung wurde eingeengt, dann zur Entfernung des Kalks mit Oxalsäure versetzt, der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat abfiltriert, das Filtrat zur Entfernung überschüssiger Oxalsäure mit Kupferoxyd gekocht; die entstandene blaue Lösung wurde abfiltriert und im Exsiccator verdunstet; in der so resultierenden syrupösen Flüssigkeit schieden sich Krystalle aus, welche zum Teil unzweifelhaft aus Asparagin bestanden" [Reinke und Rodewald 8]. Anschliessend sei bemerkt, dass das Asparagin in Pflanzen verbreitet auftritt, bei deren Eiweissabbau es eine wichtige Rolle zu spielen scheint, dass es aber keineswegs als regelmässig nachweisbarer Bestandteil tierischer Zellen angesehen werden darf.

Die letztgenannten Autoren verwandten weiterhin besondere Aufxanthin-merksamkeit auf den Nachweis der Xanthinkörper. Sie extrahierten 
körper Aethalium mit Wasser und fällten die Flüssigkeit mit Bleiessig. Der 
Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung mit 
Kupferacetat gefällt und die erhaltene Fällung wiederum mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrate krystallisierte salzsaures 
Guanin (C5H5N5O), dessen Pikrat in Form orangegelber Nadeln erhalten wurde.

Zur Prüfung auf Xanthin  $(C_5H_4N_4O_2)$  wurde der Bleiessig-Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit ammoniakalischem Silbernitrat gefällt und der Niederschlag mit Salpetersäure

(spec. Gew. 1,1) gekocht. Beim Erkalten schieden sich feine Krystallnadeln ab.

Zur Untersuchung auf Hypoxanthin (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O) wurde der wässerige Aethalium-Extrakt mit Bleicssig gefällt, das Filtrat von Blei befreit und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) gelöst, worauf sich beim Erkalten die charakteristischen Krystalle von salpetersaurem Hypoxanthinsilber abschieden. Dagegen vermochte Krukenberg 7, 9) in einer grossen Menge Aethalium Hypoxanthin ebensowenig nachzuweisen, wie andere Muskelextraktivstoffe (Karnin, Kreatin, Kreatinin und Inosit).

Als allgemein verbreitete Bestandteile des Protoplasmas können Cholesterin wohl die Cholesterine (s. o.) gelten, schön krystallisierende Substanzen, deren chemische Konstitution ebenso dunkel ist, wie ihre physiologische Bedeutung. Aethalium enthält neben geringen Mengen normalen Cholesterins reichliche Quantitäten einer sehr ähnlichen

Substanz, des Paracholesterins [Reinke und Rodewald 8)].

Zur Darstellung desselben wurde das getrocknete Protoplasma mit Aether extrahiert, der Auszug zur Verseifung der Fette mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol am Wasserbade vertrieben, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Aether geschüttelt; das Paracholesterin geht in den Aether über und kann durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol rein erhalten werden.

Das Paracholesterin ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Chloroform und krystalliert daraus in Form seidenglänzender Nadeln oder auch in Blättchen. Die Chloroformlösung nimmt beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure eine violettrote Färbung an. Seine analytische Zusammensetzung (C 83,53, H 12,49 %) entspricht annähernd der Formel C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O. Seine specifische Drehung (Linksdrehung 27-29°) ist etwas kleiner als diejenige anderer Cholesterine (34-36°). Durch Erhitzen des Paracholesterins mit Benzoësäureanhydrid auf 180° wurde ein Benzoësäureester erhalten, dessen Analyse (C 83,46%, H 10,56%) etwa der Zusammensetzung C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>—O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO entspricht. Die Verbindung krystallisiert in Gestalt langer, dünner, rechteckiger Tafeln, während der analoge Cholesterylester dicke quadratische Platten, der Isocholestervlester aber feine Nadeln bildet.

Zum Schlusse möge noch eine von Reinke und Rodewald<sup>8</sup>) herrührende, die lufttrocknen Plasmodien von Aethalium septicum betreffende analytische Zusammenstellung Platz finden, die geeignet erscheint, eine ungefähre Vorstellung von den quantitativen Verhältnissen der Bestandteile des kontraktilen Protoplasmas zu geben.

Wasser													4,80 %
Myosin 1	und	Vite	llin										6,00 ,,
Plastin													
Xanthinl	körp	er											0,01 ,,
Ammoni	umk	arbo	nat										0,10 ,,
Asparagi	n ui	nd a	nder	e a	mia	lar	tige	e S	ub	sta	nze	n	1,00 ,,
Peptone	u. d	esgi.											4,00 ,,
													0,20 ,,
Glykoger													7,73 .,
Ca-Verbi	ndu	ngen	der	· hö	he	ren	$\mathbf{F}$	etts	säu	ren			5,33 ,,
Ca-Verbi	ndu	ngen	nie	der	er	Fe	ltsä	iur	en				
Calciumk	arb	onat											27,70 ,,
Natrium	chlo	rid							•			•	0,10 ,,

Kaliumphosphat .										1,21 %
Eisenphosphat .										0,07 ,,
Ammoniummagnesii	um	pho	osp	ha	t					1,44 ,,
Calciumphosphat		•	•							0,91 ,,
Calciumoxalat .										0,10 ,,
Cholesterin										1,40 ,,
Aetherlösliche freie	F	ette	äu	ren						4,00 ,,
Harz										1,00 ,,
Glycerin, Farbstoffe	•									0,18 "
Uebestimmte Substa	an2	en						•	•	5,00 .,
									-	100,00 %

#### Litteratur.

- I. Braconnot, Recherches analytiques sur la nature des Champignons. Annales de Chimie, 80, p. 283-291, 1811.
- 2. M. Schultze, Das Protoplasma der Rhizopoden und der Pflanzenzellen. Leipzig, Engelmann, 1863, p. 33.
- 3. Hofmeister, Die Lehre von der Pflanzenzelle, Leipzig 1867, p. 2.
- 4. W. Kühne, Lehrbuch der physiologischen Chemie, Leipzig 1868, p. 333-334.
- 5. Muntz, De la matière sucrée contenue dans les Champignons. Compt. rend. 79, p. 1184, 1874.
- 6. C. F. W. Krukenberg, Ueber ein peptisches Enzym im Plasmodium der Myxomyceten. - Unters. a. d. physiol. Inst. Heidelberg, Bd. II, p. 273-286. 1878.
- 7. Vergleichend-physiologische Beiträge zur Chemie der kontraktilen Gewebe. Bd. III, p. 197-220, 1880.
- 8. Reinke u. Rodewald, Die chemische Zusammensetzung des Protoplasmas von Aethalium septicum — Protoplasmaprobleme —. Ein Beitrag zur physiologischen Chemie von Aethalium septicum. — Untersuchungen a. d. botan. Laboratorium d. Univ, Göttingen. 2. Heft, p. 1—181, 1881 u. 3. Heft, p. 1—10, 1883.
- 9. C. F. W. Krukenberg u. H. Wagner, Zur Kenntnis des Carnins. Sitzungsber. der
- physik.-mediz. Gesellsch. zu Würzburg. 1883, p. 63.

  10. W. D. Halliburton, On the Chemical Physiology of the Animal Cell. Gaulstonian Lectures. — Brit. med. Journ. 11, 18. u. 25. März 1893.
- 11. A. Gautier, Die Chemie der lebenden Zelle. Uebersetzung. Wien, Hartleben, 1897.
- 12. M. Verworn, Allgemeine Physiologie, 2. Aufl., Jena 1897, p. 102 ff.
  13. J. Sosnowski, Beiträge zur Chemie der Zelle (a. d. physiol. Inst. Jena). Centralbl. für Physiologie 13, p. 267-270, 1899.

### I. ABSCHNITT.

# Das Blut.

Um die durch die Arbeit der Verdauungsorgane gewonnenen Nahrungssäfte einerseits, den von den Respirationsorganen aufgenommenen Sauerstoff andererseits in zweckentsprechender Weise an die Gewebe zu verteilen, bedarf es bei allen höher entwickelten Tieren einer die

Organe durchtränkenden Flüssigkeit, des Blutes.

Die Protozoen verhalten sich in Bezug auf die Verteilung der von ihrer Oberfläche aus aufgenommenen Nährstoffe ähnlich wie die einzelnen zu Geweben vereinigten Zellen höherer Tiere. Unter den Metazoen finden sich die einfachsten Verhältnisse bei den Cölenteraten, bei denen die Verdauungshöhle selbst, sich mannigfach verzweigend, mit ihren peripheren Ausläufern die entfernter gelegenen Partien des Körpers aufsucht, um ihnen die Nährstoffe zuzuführen und so jene Funktionen zu übernehmen, welche auf einer höheren Organisationsstufe den Blutgefässen zukommen.

Nach Massgabe, als die Entwickelung fortschreitet, vermag jedoch ein solches "Gastrovaskularsystem" den Ansprüchen des höher

differenzierten Organismus nicht mehr zu genügen.

Sobald sich ein Darm mit gesonderten Wänden und dementsprechend eine Leibeshöhle entwickelt hat, durchdringen die Nahrungssäfte die Darmwandungen, füllen die Leibeshöhle, d. h. den Raum zwischen Darm und den peripheren Körperpartien aus und sickeren in das alle Gewebe durchsetzende Lakunensystem hinein. Auf einer höheren Stufe der Entwickelung findet man aber manche Teile der Saftbahnen durch eigene Wandungen zu Röhren differenziert, die ihren flüssigen, mehr oder minder zellreichen Inhalt, "das Blut", unter der Einwirkung muskulöser Apparate in bestimmten Bahnen fortbewegen. Bei den wirbellosen Tieren wechseln solche Blutgefässe mit wandungslosen Gewebslücken ab, während sich endlich auf der höchsten Organisationsstufe, bei den Wirbeltieren, ein geschlossenes, aus Arterien, Venen und Kapillaren bestehendes Röhrensystem findet, in dem die regelmässige Blutcirkulation durch einen komplizierten Muskelapparat, das Herz, unterhalten wird.

# I. Die Körperflüssigkeiten der Echinodermen.

1. Wassergefässsystem. Das Wassergefässsystem der Echinodermen scheint in erster Linie der Funktion der Ortsbewegung zu

dienen. Dieses System findet sich in seiner einfachsten Form bei den fusslosen Seewalzen (Synapten) [vergl. Vogt und Yung 14]. Hier ist es auf einen kreisrunden, die Speiseröhre umgebenden Behälter beschränkt. Von diesem Behälter gehen bei anderen Formen einerseits die Tentakeln versorgende Kanäle, andererseits aber Gebilde aus, welche zur Aufnahme der aus den Faugarmen entweichenden Flüssigkeit dienen, sobald diese eingezogen werden. Diese Reservoirs werden als Polische Blasen bezeichnet. Die Form des Wassergefässsystems ist eine im Bereiche der Klasse ausserordentlich wechselnde. Es wird der Lokomotion dadurch dienstbar, dass es die wechselnde Füllung der Ambulakralfüsschen besorgt. Diese Funktion kommt bei den Seesternen, Seeigeln und den mit Füssen versehenen Seewalzen in Betracht, nicht aber bei den Ophiuriden (Schlangensternen) und den freien Crinoiden (Haarsternen), welche mit Hülfe ihrer beweglichen Arme kriechen. Es wird angegeben, dass das Wassergefässsystem sowohl mit der Leibeshöhle als auch mit dem umgebenden Seewasser in Verbindung steht; dem letztgenannten Zwecke sollen einerseits zahlreiche Poren, welche die Hautdecke durchsetzen, dienen, andererseits aber Siebe, welche als Madreporenplatten bezeichnet werden (Seesterne, Seeigel).

Ueber die Frage, ob durch die Madreporenplatte Wasser ein- oder ausgeführt werde, scheint keine Uebereinstimmung zu herrschen. Im Gegensatz zu der Meinung der meisten Forscher äusserte Hartog die Ansicht, die Madreporenplatte sei einem Nephridium homolog zu setzen. Nach H. Ludwig<sup>15</sup>) ist auf experimentellem Wege festgestellt worden, dass die Strömung sich in den Porenkanälchen der Madreporenplatte von aussen nach innen bewegt und in dieser Richtung durch die Wimperhaare der Wandungszellen unterhalten wird. Der genannte Autor nimmt aber an, dass gleichzeitig auch eine Strömung im umgekehrten Sinne, von innen nach aussen bestehe, derart, dass ein Wechsel der im Wassergefässsystem befindlichen Flüssigkeit (s. u.) ermöglicht wird.

Blutgefäss-

2. Blutgefässsystem. Neben dem Wassergefässsystem existiert bei den Echinodermen noch ein Blutgefässsystem. Cuvier sprach die Ansicht aus, dass Blut- und Wassergefässe ein einziges zusammenhängendes Kanalsystem bilden. Die späteren Angaben über diesen Gegenstand lauten widersprechend. Die Ansicht Cuvier's wurde neuerdings wieder von Vogt und Yung 14) aufgenommen. Demgegenüber führt H. Ludwig 15) an, das Blut der Seewalzen sei reicher an gerinnungsfähiger Substanz und oft auch anders gefärbt, als der Inhalt des Wassergefässsystems, und es fehle bisher ein zwingender Beweis für eine offene, unmittelbare Verbindung beider Systeme.

Als ein weiteres für die Beurteilung der physiologischen Funktion des Blutgefässsystems wichtiges Moment ergiebt sich die Frage, ob und in welcher Art ein Kreislauf bei den Echinodermen existiere. H. Ludwig 15) äusserte darüber bei Besprechung der Blutgefässe der Seewalzen folgende Ansicht: "Der plexusartige Bau der Blutgefässe, sowie der völlige Mangel irgend welcher Klappenvorrichtungen spricht gegen die Annahme eines ganz bestimmt gerichteten Kreislaufs. Teils durch die Kontraktionen der Muskelfasern in der Wand der grösseren Gefässe, teils durch die Bewegungen des Darmes und die Kontraktionen der

Das Blut. 45

Körperwand wird der Inhalt des Blutgefässsystems in regelloser Weise in bin- und herströmender Bewegung erhalten. Insbesondere aber ist kein ausreichender Grund vorhanden, von Arterien und Venen zu sprechen. Die grossen Darmgefässe scheinen nur die Sammelgefässe für die ernährende Flüssigkeit zu sein, welche durch das Gefässnetz der Darmwand aufgesaugt worden ist. Aus diesen Sammelgefässen wird dann die ernährende Flüssigkeit ihren Weg direkt oder indirekt in alle Blutlücken des Bindegewebes finden."

Dagegen leugnet O. Cohnheim<sup>23</sup>) jede Bedeutung der grossen Blutgefässstämme der Holothurien für die Ernährung: "Wasser und in ihm gelöste Stoffe, die bei der Verdauung entstehen, haben keine andere Möglichkeit, zu den übrigen Organen, die sie ernähren sollen, zu gelangen, als dass sie aus dem Darme in die Leibeshöhle eintreten und

durch diese hindurch zu den anderen Organen gelangen."
Nach Cohnheim<sup>23</sup>) kann man bei Beobachtung der grossen Darmgefässe von Seewalzen mit Hilfe einer binokularen Lupe die rhythmischen Kontraktionen und Erweiterungen desselben ohne weiteres, wahr-Behält man dabei aber ein einzelnes Klümpchen von Blutzellen im Auge, so kann man sich meist davon überzeugen, dass dasselbe einfach hin- und hergeschoben, nicht aber stetig in einer bestimmten Richtung weiterbefördert wird.

Ludwig hält die respiratorische Funktion des Blutgefässsystems der Seewalzen für wenig wesentlich. Er folgert dies aus dem Umstande, dass die Wundernetze, die bei gewissen Seewalzen den linken Kiemenbaum umspinnen, mit der Kiemenwand in gur keiner festen Verbindung stehen und vermutet, dass diesen Wundernetzen eher eine exkretorische als eine respiratorische Bedeutung zukomme; neuere Untersuchungen bestätigen diese Vermutung (s. u. Harn).

Man wird wohl schwerlich fehlgehen, wenn man dem Wassergefässsystem neben seiner lokomotorischen auch eine respiratorische Funktion zuschreibt. Die letztere dürfte wohl in erster Linie

durch die Tentakeln und Füsschen besorgt werden.

3. Inhalt des Wasser- und Blutgefässsystems. Aeltere Forscher Inhalt des glaubten, der Inhalt des Wassergefässsystems werde von See-Blutgefässwasser als solchem gebildet; dieser irrigen Annahme verdankt das systems System seinen Namen. Die Flüssigkeit ist mit Seewasser durchaus nicht identisch, sie ist etwas dichter, stärker lichtbrechend und enthält eine geringe Beimengung eiweissartiger Stoffe. Sie ist meist farblos, oder aber gelblich oder schwach rötlich gefärbt, enthält amöboide Zellen und ausserdem oft bräunliche, körnige und kugelige Inhaltskörper nichtzelliger Natur (H. Ludwig 15).

Danielsen und Koren<sup>2</sup>) funden im Wassergefässsystem einer Holothurien-Art (Trochostoma Thomsonii) Krystalle von wechselnder Form und weinroter Farbe, die angeblich hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk

bestanden.

Ein ähnliches Verhalten, wie der Inhalt des Wassergefässsystems, zeigt das Blut der Echinodermen; doch scheint es im allgemeinen eiweissreicher zu sein (H. Ludwig). Nach Krukenberg 5) ist es übrigens selhst bei den ansehnlichsten Gefässstämmen grosser Seewalzen schwierig, durch vorsichtiges Anschneiden reines Blut zu erhalten; dieses

ist farblos und von schleimiger Beschaffenheit. Versucht man, den Inhalt der Gefässe durch Druck zu entleeren, so erhält man einen bräunlich gefärbten, durch Gefässwandzellen verunreinigten Saft. Das Blut der meisten Seewalzen scheint farblos zu sein (z. B. bei Synapta digitata, Cucumaria Planci); doch giebt es nach Semper auch Arten mit gefärbter Blutflüssigkeit; so findet sich bei Synapta Beselii hochgelbes, bei Holothuria impatiens bräunliches, bei Colochirus-Arten rosenrotes Blut.

Gerinnungsvorgänge 4. Gerinnungsvorgänge in der Perivisceralflüssigkeit der Seeigel. Ein weit bequemeres und in grosser Menge zugängliches Untersuchungsmaterial ist die Perivisceralflüssigkeit der Seeigel, die durch einfaches Anschneiden der Tiere gewonnen wird. Sie weicht in ihrem specifischen Gewichte vom Seewasser nicht weit ab\*). Beim Stehen der frisch entleerten Flüssigkeit beobachtet man darin die Bildung eines anfänglich ziemlich ansehnlichen Gerinnsels, das sich schnell zusammenzieht. Geddes³,6) verfolgte den Gerinnungsvorgang durch mikroskopische Beobachtung im hängenden Tropfen und gelangte zur Auffassung, die Gerinnung der Perivisceralflüssigkeit der Seeigel sei eine Erscheinung ganz anderer Art als die Gerinnung des Wirbeltierblutes. Hier sieht man zunächst zarte Fibrinfäden in der Flüssigkeit auftreten und erst durch deren Zusammenziehung werden die Blutzellen festgehalten und

Die Asche ist in folgender Weise zusammengesetzt:

Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3,02— 3,78 % MgO 1,05— 1,38 , K<sub>1</sub>O 4,52— 4,81 , Na<sub>2</sub>O 43,78—44,22 , P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4,24— 4,62 , SO<sub>6</sub> 2,22— 2,36 , Cl 39,63—40,40 ,

Nach O. Cohnheim<sup>28</sup>) enthält die von zelligen Elementen befreite Leibeshöhlen flüssigkeit von Seeigeln und Holothurien keine nennenswerten Mengen organischer Substanz, weder Eiweiss, noch Pepton, noch Kohlehydrate. Die gegenteiligen Angaben anderer Autoren sollen auf Verunreinigung der Flüssigkeit mit Hautschleim oder mit aus den Blutzellen ausgelangtem Material zu beziehen sein. Dagegen scheint die Flüssigkeit mehr Ammoniak zu enthalten als das Seewasser.

Es liegen ferner Angaben von Mourson u. Schlagdenhauffen 10 über die Zusammensetzung der im Inneren von Seeigeln enthaltenen Flüssigkeit vor: In 1000 Teilen fanden diese Autoren 40,95 feste Bestandteile, davon 3,55 organischer Natur. Ferner

Von den organischen Bestandteilen sollen angeblich nur 0,62 auf Eiweiss, ferner 0,010-0,013 auf Harnstoff (??) entfallen.

Die Gasanalyse ergab in 1 Liter der Flüssigkeit

Kohlensäure 18,0 ccm, Sauerstoff 0,8 ccm, Stickstoff 15,2 ccm.

Der Kohlensäuregehalt ist demzufolge, wie ja selbstverständlich, viel grösser, der Sauerstoffgehalt viel geringer als im Seewasser.

<sup>\*)</sup> Zusammensetzung der Perivisceralflüssigkeit. Nach Analysen von Griffiths 18, 19) enthält die Körperflüssigkeit der Echinodermen (Spatangus, Echinus, Uraster, Solaster) 1,70-1,98 % Salze, 2,30-2,46 % Albumin und 0,042-0,049 % Fibrin.

Das Blut. 47

dem Gerinnsel beigemengt. Beim Seeigel dagegen sieht man zunächst die blassen amöboiden Blutzellen Fortsätze ausstrecken, einander gegenseitig festhalten und schliesslich zu einer homogenen Masse verschmelzen. Diese Masse sendet nun wieder lange Pseudopodien aus, fasst alle Blutzellen, die in ihren Bereich gelangen und verleibt sie sich ein, derart, dass grosse Plasmodien entstehen, die sich bald in ein durchsichtiges, homogenes Ektoplasma und ein körniges Endoplasma differenzieren. Auch Howell giebt an, das in der Perivisceralflüssigkeit von Cucumaria, einer Seewalze, auftretende membranöse Gerinnsel entstehe dadurch, dass die weissen Blutzellen dicke Pseudopodien aussenden und miteinander verschmelzen.

Nach Schäfer 9) hat aber Geddes bei seinen Beobachtungen das eigentliche gerinnende Material übersehen, und ist die Gerinnung als solche unabhängig von der Plasmodienbildung. Wird die Perivisceralflüssigkeit mit dem gleichen Volumen gesättigter Magnesiumsulfatlösung versetzt, so bleibt die Gerinnung aus. Wird das Gemenge nunmehr mit Wasser verdünnt, so erfolgt Gerinnung und man kann sich durch mikroskopische Untersuchung leicht davon überzeugen, dass die runden abgestorbenen Zellen in einer hellen Zwischensubstanz eingebettet liegen. Bei der Gerinnung der nativen Flüssigkeit senden die Zellen so zahlreiche, lange, reichverzweigte Fortsätze aus, dass die Zwischensubstanz leicht ganz übersehen werden kann.

Wird die durch Magnesiumsulfat ungerinnbar gemachte Flüssigkeit durch Filtration von den korpuskulären Elementen befreit, so zeigt das klare Filtrat bei Verdünnung mit Wasser keine Gerinnung. Die vom Filter genommenen, in gesättigter Magnesiumsulfatlösung aufgeschwemmten Blutzellen dagegen exsudieren bei Wasserzusatz reichlich gerinnendes Material. Es erinnert dies an Beobachtungen von Wouldridge an farblosen Zellen aus dem Blute und den Lymphdrüsen von Säugetieren. Nach Haycraft und Carlier\*) vermag man die Cölomflüssigkeit von Seeigeln längere Zeit ungeronnen zu erhalten, wenn man, nach Trepanation der Körperbedeckung, die Flüssigkeit mittels einer mit Oel benetzten Pipette der Leibeshöhle entnimmt und in Oel einträgt, derart, dass sowohl ihre direkte Berührung mit Glas als auch mit den Körpergeweben gehindert wird.

Es fragt sich nun weiter, welches die Natur des gerinnenden Substrates sei. Schäfer giebt an, ohne jedoch genauere Beobachtungen anzuführen, dass die Substanz weder in ihrem chemischen noch in ihrem mikroskopischen Verhalten dem Fibrin der Wirbeltiere irgendwie gleiche, vielmehr mit dem Mucin verwandt zu sein scheine. Diese Frage, die nicht ohne allgemeines Interesse sein dürfte, wäre wohl einer präcisen Beantwortung nicht unzugänglich, da die aus der relativen Spärlichkeit der betreffenden Eiweisssubstanz sich ergebenden Schwierigkeiten durch gleichzeitige Verarbeitung zahlreicher Individuen behoben werden könnten.

5. Farbstoffe der Blutzellen. a) Echinochrom. Mac Munn<sup>12</sup>) fand in der Perivisceralflüssigkeit gewisser Echinodermen (Sphaerechinus, Sphaera) einen an die zelligen Elemente\*) gebundenen Farbstoff.

Echinochrom

<sup>\*)</sup> List\*\*) fand in Kernen der Wanderzellen von Echinoiden würfelförmige und rhomboëdrische Krystalle, die er als Proteïnkrystalloide anspricht.

Wird ein solcher Seeigel geöffnet, so fliesst eine blassrote Flüssigkeit ab, die schnell gerinnt. Das Gerinnsel schrumpft zu einer braunroten Masse; das Plasma ist farblos; der Farbstoff gehört den im Gerinnsel eingeschlossenen zelligen Elementen an. Diese sind kernhaltige, amöboide Zellen, von hochroter oder orangeroter Färbung; daneben finden sich auch farblose Zellen. Der Farbstoff, den Mac Munn als Echinochrom bezeichnete, kann dem getrockneten Gerinnsel durch Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Glycerin entzogen werden. - Die native Echinochromlösung gibt 2 Absorptionsbänder, eines zwischen D und E, und eines zwischen b und F. Das spektrale Verhalten der Lösungen wird in hohem Grade von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst. Mac Munn nimmt an, dass das Echinochrom, ähnlich wie das Hämoglobin, in einer oxydierten und reduzierten Form existiere und die Rolle eines respiratorischen Pigmentes spiele; Griffiths 17) schliesst sich dieser Meinung an und macht ferner die Angabe, dass das Echinochrom beim Kochen mit Mineralsäuren in Hämatoporphyrin, Hämochromogen und Schwefelsäure zerfalle. Falls sich diese Beobachtungen bestätigen sollten, müsste das Echinochrom als eine dem Hämoglobin verwandte Substanz angesehen werden. Die Analyse einer amorphen Substanz, die durch Eindampfen von Chloroform-, Benzin- oder Schwefelkohlenstoffextrakten aus den vorbeschriebenen Gerinnseln erhalten worden war, führte Griffiths dazu, dem Echinochrom die Formel C<sub>102</sub>H<sub>99</sub>N<sub>12</sub>FS<sub>2</sub>O<sub>12</sub> beizulegen. Doch sind unsere Kenntnisse hinsichtlich dieser Substanz viel zu dürftiger Natur, als dass diese Formel als eine definitive angesehen werden könnte\*).

Hämoglobin

6. Hämoglobin. Bricht man einem lebenden Ophiactis virens (Schlangenstern) einen Arm ab, so bemerkt man an der Bruchfläche den Austritt eines roten Tröpfchens. Focttinger 1) überzeugte sich durch spektroskopische Untersuchung, dass es sich um Hämoglobin handle. Das Hämoglobin ist an korpuskuläre Elemente gebunden, und zwar teils an kernhaltige, teils an kernlose Zellen. Diese Körperchen finden sich im Wassergefäss- (Ambulacral-) System, das Foettinger geradezu als "Système de Canaux respiratoires" anspricht, von der Voraussetzung ausgehend, dass auch hier, ebenso wie bei höheren Tieren, das Hämoglobin eine respiratorische Funktion zu erfüllen habe. Neben dem Wassergefässsystem existiert hier, wie auch bei anderen Echinodermen, noch ein eigentliches Blutgefässsystem, das eine farblose, leukocytenhaltige Flüssigkeit führt.

Krukenberg 7) bezweifelte, dass es sich hier wirklich um Hämoglobin handle, ohne jedoch gegen die Annahme Focttinger's etwas anderes anzuführen, als die Beobachtung, dass die Leibeshöhlenflüssigkeit von Ophiactis an der Luft rasch bräunlich wird, eine Eigenschaft, die dem Hämoglobin nicht eigentümlich ist. Bereits früher hatte sich Ray Lancaster (Journ. of Anatomy, Bd. 2, 1868, p. 114) dahin ausgesprochen, dass den niedersten Tierklassen (Protozoen, Cölenteraten und Echinodermen) das Hämoglobin vollkommen fehle.

<sup>\*)</sup> Geddes 6) beobachtete in der Perivisceralflüsssigkeit von Seeigeln mahagonifarbene Blutzellen, mit ausserordentlich lebhaften amöboiden Bewegungen, deren angeblich eisenhaltiger Farbstoff sich beim Stehen an der Luft grünlich färbt und im Vakuum wieder das ursprüngliche Kolorit annimmt. Dieser Farbstoff dürfte wohl mit dem Echinochrom identisch sein.

Das Blut. 49

Die Beobachtung Foettinger's findet aber eine Bestätigung durch den Umstand, dass es Howellin gelungen ist, im Organismus eines anderen Stachelhäuters Hämoglobin nachzuweisen. Howell untersuchte eine Seewalze\*), deren Perivisceralflüssigkeit zuweilen eine hellrote Farbe zeigt. Das Wassergefässsystem, ebenso wie die Leibeshöhle enthält neben farblosen, amöboiden Zellen eine grosse Menge ovaler, kernhaltiger bikonvexer Blutzellen von blassroter Farbe. Lässt man die entleerte Flüssigkeit stehen, so setzen sich die Blutzellen ab; wird das Sediment, nach Abtrennung der überstehenden Flüssigkeit, mit Wasser angerührt und filtriert, so erhält man eine schön blutrote Lösung, die in ihrem spektralen Verhalten vollständig mit dem Säugetier-Hämoglobin übereinstimmt. Das Holothurien-Hämoglobin unterscheidet sich aber nach Focttinger vom Blutfarbstoff der Wirbeltiere einerseits durch seine Fällbarkeit mit verdünnter Essigsäure, andererseits durch seinen Koagulationspunkt; es zersetzt sich bereits bei 58°-60° unter Bildung eines braunen Niederschlags und Entfärbung der Flüssigkeit, während der analoge Zeifall des Wirbeltier-Hämoglobins nach Foettinger erst bei 70°-80° erfolgt. Letzteres Moment kann indes nicht allzu hoch angeschlagen werden, da nach *Hammarsten* (Lehrb. d. physiol. Chemie, 3. Aufl., 1895, p. 117) sich eine wässerige Hämoglobinlösung thatsächlich bereits zwischen 60° und 70° C zu Eiweiss und Hämatin zersetzt. Immerhin würde die von Focttinger geäusserte Vermutung, das Hämoglobin der Wirbellosen könne sich bei gleichbleibender Hämatin-Komponente im Eiweissanteile seines Moleküls vom Wirbeltier-Hämoglobin wesentlich unterscheiden, eine experimentelle Nachprüfung verdienen.

Im Hinblick auf das Auftreten von Hämoglobin im Blute von Echinodermen erscheint die Beobachtung von *Mac Munn* <sup>13</sup>), dass in den Integumenten gewisser orange oder hellrot gefärbter Seesterne ein Spaltungsprodukt des Hämoglobins, das Hämatoporphyrin, nachgewiesen werden kann, nicht ohne Interesse.

Ob neben dem Echinochrom und dem Hämoglobin noch andere, an Blutzellen gebundene Farbstoffe bei den Echinodermen auftreten, ist den dürftigen Litteraturangaben nicht zu entnehmen. Nach Krukenberg in findet sich bei einer Seewalze (Cucumaria Planci) in der Leibeshöhle, namentlich aber in der Flüssigkeit der Polischen Blasen häufig ein aus verklebten rotbraunen Zellen bestehender Bodensatz; der Farbstoff soll von Hämoglobin verschieden und ohne respiratorische Bedeutung sein. Später fand Mac Munn in den Polischen Blasen gewisser Echinodermen ein purpurfarbenes Pigment, das in Alkohol und Aether mit gelber, in Chloroform mit orangeroter Farbe löslich war und das er nach seinem spektralen Verhalten, sowie nach seinen sonstigen Reaktionen als Lipochrom ansprach.

#### Litteratur.

1) Rouget, Note sur l'existence de globules de sang colorés chez plusieures espèces d'animaux invertébrés. — Journ. de la Physiol 2, 1859, p. 660—670.

<sup>\*)</sup> Bereits früher hatte Rouget¹) bei Beobachtung der Cirkulation in den hohlen Tentakeln von Seewalzen (Synapta) neben farblosen Blutzellen das Auftreten lebhaft rot gefärbter Körperchen bemerkt.

Fürth, Vergl. chem. Physiologie.

- 2) D. C. Danielsen, og J., Koren, Holothuroidea; The Norwegian North-Atlantic Expedition 1876—1878. Christiania 1882. (Citiert nach H. Ludwig, s. u.)
- 3) P. Geddes, On the coalescence of amoeboid cells into plasmodia and on the so-called coagulation of Invertebrate Fluids. -- Proceedings Roy. Soc., Bd. 30, 1879-1880,
- p. 252-254.
  4) A. Foettinger, Sur la découverte de l'hémoglobine dans le système aquisère d'un Echinoderme (Ophiactis virens). — Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique. 2. Série. Bd. 49, 1880, p. 402.
  - vergl. auch: Sur l'existence de l'hémoglobine chez les Echinodermes. Arch. de biol. I, 1880, p. 405—412.
- 5) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Beiträge zur Kenntnis der Respirationsvorgänge bei wirbellosen Tieren. Vergl. Studien. 1. Reihe, 3. Abtlg., p. 79, 1880.
- 6) P. Geddes, Observations sur le fluide perivisceral des Oursins. Arch. de Zool., Bd. 8, 1889—1880, p. 483—496.
- 7) Krukenberg, Zur vergleichenden Physiologie der Lymphe, der Hydro- und Hämolymphe. - Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., p. 93-97, 1882.
- 8) Haycraft u. Carlier, On invertebrate blood removed from the vessels and entirely surrounded by oil. - Proc. Roy. Soc. of Edinburgh 15, 1882, p. 423-426.
- 9) E. A. Schäfer, Preliminary notice of an Investigation into the Coagulation of the Perivisceral Fluid of the Sea-Urchin. - Proc. Roy. Soc., Bd. 34, 1882-1883, p. 370-371.
- 10) J. Mourson u. F. Schlagdenhauffen, Nouvelles recherches chimiques et physiologiques sur quelques liquides organiques (Eau des oursins etc.). Compt. rend. 95, 1882, p. 791-794.
- 11) W. H. Howell, The presence of Haemoglobin in Echinoderms. Johns Hopkins University Circ, Bd. 5, 1895, p. 5. vergl. auch: Observations upon the chemical composition and coagulation of the blood
- of Limulus etc., ebenda, p. 4. 12) C. A. Mac-Munn, On the chromatology of the blood of some invertebrates. Quart. Journ. of Micr. Science 1885, p. 469-490.
- 13) On the presence of Haematoporphyrin in the Integument of certain Invertebrates.
- Journ. of Physiol., Bd. 7, 1886, p. 241—252. 14) Vogt u. Yung, Lehrb. d. vergl. Anat. I, 1880, Braunschweig, p. 523.
- 15) H. Ludwig, Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreichs, 2. Bd., 3. Abt. Buch: Seewalzen, 1889—92, p. 136, 221—223, 393—397.
   Buch: Seesterne, p. 578, 614, 730—731.
   C. A. Mac-Munn, Contribution to animal Chromatology; Quart. Journ. of Microsc.
- Science, Bd. 30, 1889, p. 51-96.
- 17) Griffiths, Sur l'Échinochrome, un pigment respiratoire. Comptes rendus, Bd. 115, 1892, p. 419-420.
- 18) On the Blood of Invertebrata. Proc. Roy. Soc. Edingbourgh, 19, 1892, p. 117
- 19) Physiology of Invertebrata, London 1892, p. 147-152.
- 20) Bottazzi, La pression osmotique du sang des animaux marins. Arch. de Biologie 28, 1897, p. 61-66.
- 21) Griffiths, Respiratory Proteids, London 1897, p. 3-7, 39-42.
- 22) Th. List, Ueber die Entwickelung von Proteïnkrystalloiden in den Kernen der Wanderzellen bei Echiniden. - Anatom. Anzeiger 1897, p. 185.
- 23) O. Cohnheim, Resorption, Verdauung und Stoffwechsel von Echinodermen. Zeitschr. f. physiol. Chemie 33, 1901, p. 16-19.

# II. Das Blut der Würmer.

1. Die Würmer zeigen bezüglich der Art und Ausbildung ihres Allgemeines. Cirkulationsapparates eine ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit. Den Angaben Hertwig's 35) zufolge kann ein geschlossenes Blutgefässsystem vor-

handen sein, oder aber auch gänzlich fehlen und durch die Räume der Leibeshöhle vertreten werden. "Oder aber es können Einrichtungen getroffen sein, welche vollkommen an das Gastrovaskulärsystem der Cölenteraten erinnern; der Darm verästelt sich und sucht zum Zwecke der Nahrungsverteilung mit seinen Endzweigen die entferntesten Gegen-

den des Körperparenchyms auf."

Bei den auf der höchsten Organisationsstufe stehenden Würmern, den Anneliden, findet sich ein eigentliches Blutgefässsystem, das häufig gefärbtes Blut führt; die typische Anordnung desselben bei den Chätopoden ist derart, dass das Blut in einem dorsalen Hauptstamme von hinten nach vorne, in einem ventralen Stamme in umgekehrter Richtung strömt; die beiden Hauptstämme werden durch regelmässig angeordnete und in den einzelnen Segmenten sich wiederholende Queranastomosen verbunden. Die Hauptstämme senden reichliche Verästelungen aus. Die Fortbewegung des Blutes wird durch kontraktile Abschnitte der Blutbahn besorgt.

Das häufig gefärbte Blut ist keineswegs die einzige Ernährungsflüssigkeit der Anneliden. In der Leibeshöhle findet sich überdies eine an zelligen Elementen reiche Flüssigkeit. Millne-Edwards vergleicht diese Flüssigkeit, nicht aber das eigentliche Blut, mit dem Blute höherer Tiere. Zellige Elemente scheinen im Blute zahlreicher Anneliden ganz zu fehlen; dort, wo solche beschrieben worden sind, dürften sich die Angaben eher auf die Leibeshöhlenflüssigkeit beziehen. Millne-Edwards legte auf das Fehlen von gefärbten Blutzellen im Blute der Würmer und anderer Wirbellosen grossen Wert und betonte, man müsse das Tierreich nicht, wie das früher oft geschah, in Tiere mit rotem und weissem Blut einteilen, sondern in die beiden Hauptkategorien der Tiere, die farbige Blutzellen in ihrem Blute führen und diejenigen, wo Blutzellen fehlen. Diese physiologische Einteilung decke sich mit der morphologischen, die Wirbeltiere von Wirbellosen scheidet.

Dieser Auffassung gegenüber hat Rouget<sup>8</sup>) Stellung genommen, indem er an einer Reihe von Beispielen aus verschiedenen Tierklassen darlegte, dass auch bei wirbellosen Tieren in dem eigentlichen, innerhalb geschlossener Blutbahnen kreisenden Blute gefärbte Zellen auftreten können; dies gilt z. B. für gewisse Cephalopoden und Ascidien; unter den Würmern sind es namentlich Sipunculus-Arten, deren Blut, und zwar sowohl dasjenige des sogen. Herzens, als auch dasjenige der Tentakeln, zahlreiche gefärbte Blutzellen enthält, die mit den Blutkörperchen der Wirbeltiere manche Analogien aufzuweisen scheinen.

Die Farbe des Blutplasmas ist im Bereiche der Klasse der Würmer ausserordentlich grossen Schwankungen unterworfen. Die rote Farbe des Regenwurmblutes ist seit langer Zeit bekannt. Cuvier beobachtete die Rotfärbung des Blutes bei zahlreichen anderen Würmern und empfahl, die hierher gehörigen (nach der gegenwärtigen Einteilung zu den Anneliden zählenden) Arten als "Vers à sang rouge" zu einer Ordnung zu vereinigen. Nach Angaben von Millne-Edwards") hat aber schon Pallas gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bemerkt, dass Aphrodite, ein mariner Wurm, der einer verwandten Gattung angehört, farbloses Blut besitzt; bei zahlreichen anderen nahestehenden Gattungen wurde gelbliches oder aber auch grünes Blut gefunden. Es scheint also, dass

der Farbe des Blutes keine grosse physiologische Bedeutung zugeschrieben werden könne, und dies um so weniger, als nach *Ehlers* <sup>10</sup>) die Farbe sogar bei verschiedenen Arten derselben Gattung variieren kann.

Chlorocruorin 2. Chlorocruorin. Millne-Edwards<sup>3</sup>) (1838) fiel es auf, dass das Blut einer Sabella-Art, eines zu den Anneliden gehörigen Wurmes, eine grüne Farbe besitzt. Kurze Zeit darauf machte Dujardin<sup>5</sup>) bei einem anderen Anneliden (Chloronema Edwardsii) und Quatre-fages<sup>6</sup>) bei anderen Sabella-Arten die gleiche Beobachtung. Es war bereits Millne-Edwards aufgefallen, dass den Sabellen benachbarte Arten, wie Serpula, Terebella und Hermella, kein grünes, sondern vielmehr rotes Blut führen. Später fand Lankaster<sup>13</sup>) den grünen Farbstoff, das "Chlorocruorin", im Blute des Anneliden Siphonostoma, und schliesslich gelang es Krukenberg<sup>20</sup>) grünes Blut zu gewinnen, als er dem Röhrenwurme Spirographis Spallanzanii die zierlichen Kiemenbüschel abschnitt und die aus der Schnittfläche heraussickernden Blutstropfen auffing.

Das spektrale Verhalten des Chlorocruorins wurde von Lankaster 15) und Griffiths 83) genauer festgestellt. Der Farbstoff existiert, ähnlich wie das Hämoglobin, in 2 Modifikationen, einer oxydierten und Das "Oxychlorocruorin" zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit 2 Streifen, die in ihrer Lage mit den Oxyhämoglobinstreifen nicht übereinstimmen. Der eine der Streifen liegt zwischen C und D ( $\lambda$  618-598), der andere zwischen D und E ( $\lambda$  576-554). Reduzierende Agentien, wie Schwefelammonium oder Eisenvitriol (unter Zusatz von Weinsäure und Ammoniak), verwandeln das Spektrum derart, dass nur ein Streifen übrig bleibt, der in seiner Lage dem dunkleren, dem roten Ende näher gelegenen Streifen des normalen Oxychlorocruorins entspricht. Fügt man zu einer Chlorocruorinlösung Cyankalium und erhitzt vorsichtig, so verschwinden die Chlorocruorinbänder vollständig; auf weiteren Zusatz von Schwefelammonium erscheint cin dem reduzierten Chlorocruorin entsprechendes Band; auch dieses verschwindet allmählich und es treten 2 Bänder auf, die nach Lankaster in ihrer Lage vollständig den Bändern des reduzierten Hämatins von Stokes entsprechen. Es ergiebt sich daraus der interessante Schluss, dass das Chlorocruprin eine dem Hämoglobin verwandte Substanz sei, da es gelingt, beide in dasselbe Spaltungsprodukt umzuwandeln. Die Beobachtung Lankaster's wird durch Griffiths bestätigt, der angiebt, das Chlorocruorin werde durch Säuren und Alkalien in Eiweiss. Hämatin und Fettsäuren gespalten. Krukenberg<sup>21</sup>) bemühte sich allerdings vergebens, aus Chlorocruorin die für die Gegenwart von Hämatin charakteristischen Teichmann'schen Häminkrystalle darzustellen. Ebensowenig gelang es Mac Munn<sup>24</sup>) eines der Spaltungsprodukte des Hämoglobins aus Chlorocruorin zu erhalten.

Lankaster <sup>13</sup> <sup>15</sup>) fasste das Chlorocruorin als einen dem Hämoglobin analogen respiratorischen Farbstoff auf, da er beobachtet hatte, dass sich das Spektrum des reduzierten Chlorocruorins beim Schütteln mit Luft wieder in dasjenige des Oxychlorocruorins verwandle. Krukenberg <sup>21</sup>) bezweifelte dagegen die physiologische Bedeutung des Chlorocruorins als respiratorischen Farbstoff, da er die Wahrnehmung gemacht hatte, dass die grüne Hämolymphe von Spirographis Spallanzanii weder durch

Schütteln mit Kohlensäure noch durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbt werde, und er wies darauf hin, dass, falls das Chlorocruorin eine respiratorische Rolle spiele, die Gewebe des betreffenden Tieres stärker sauerstoffanziehend wirken müssten, als der Kohlensäurestrom.

Die Darstellung des Chlorocruorins wurde von Griffiths 33) versucht; er fällte das Blut von Sabella mit Alkohol; der Niederschlag wurde in verdünnter Magnesiumsulfatlösung gelöst, die Lösung durch Sättigung mit demselben Salz wieder gefällt, der Niederschlag mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung gewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung auf 56° erhitzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Alkohol gefällt; der neue Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergab

C 54,23 H 6,82 N 16,16 Fe 0,45 S 0,78

Griffiths hat daraus die Formel C<sub>560</sub>H<sub>845</sub>N<sub>148</sub>FeS<sub>3</sub>O<sub>167</sub> berechnet. Vergleicht man diese Formel, die natürlich nur insoweit von Wert sein kann, als sie eine ungefähre Vorstellung von der Zusammensetzung und der Molekulargrösse der Substanz giebt, mit der von Hüfner (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXII, p. 385) für Hundehämoglobin berechneten Formel C<sub>636</sub>H<sub>1025</sub>N<sub>164</sub>FeS<sub>3</sub>O<sub>181</sub>, so wird man sich dem Eindrucke nicht verschliessen können, dass eine gewisse Analogie zwischen den beiden Substanzen in der That besteht. Das Chlorocruorin gleicht auch insofern dem Hämoglobin, als es Blaufärbung von Guajaktinktur bewirkt (Lankaster 15).

3. Hämoglobin. Das Hämoglobin tritt im Blute und in der Hämoglobin Leibeshöhlenflüssigkeit der Würmer sehr verbreitet auf. Im Blute findet es sich im allgemeinen im Plasma gelöst, nicht aber, wie bei den Wirbeltieren, an zellige Elemente gebunden. Es sind aber einige Fälle bekannt, wo die Leibeshöhlenflüssigkeit an Zellen gebundenes Hämoglobin enthält (Glycera, Capitella, Phoronis u. a). Schon Swammerdam, der um die Mitte des 17. Jahrhunderts herum lebte, war die rote Farbe des Regenwurmblutes im Gegensatz zum Blute anderer wirbelloser Tiere aufgefallen.

Nachdem Hünefeld im Jahre 1839 Eisen in der Asche des kirschroten Regenwurmblutes nachgewiesen, und Quatrefages 6) die Färbung als von den zelligen Elementen unabhängig erkannt hatte, gelang es Rollett 9) den Nachweis des Hämoglobins mit Hülfe der Teichmannschen Reaktion zu führen; der Befund Rollett's wurde auf dem Wege spektroskopischer Untersuchung von Nawrocki 12) und Preyer 16) bestätigt.

Das Hämoglobin aus dem Blute des Regenwurms wurde von Griffiths <sup>28</sup>) analytisch untersucht. Das Blut von 500 Würmern wurde nach Zusatz von Benzin 24 Stunden bei 0° stehen gelassen, worauf Schichtung erfolgte. Die gefärbte Schicht wurde mit ½ Volumen absolutem Alkohol versetzt und filtriert. Aus dem auf 12° abgekühlten Filtrate setzten sich rote Krystalle ab. Die Analyse derselben ergab

```
C 53,86-53,91 %,

H 7,02-7,10 ,,

N ?

S 0,37-0,41 ,,

Fe 0.39 ...
```

Zum Vergleiche mögen hier Analysenzahlen, die auf das Hämoglobin aus dem Blute verschiedener Wirbeltiere Bezug haben, Platz finden; (nach *Hammarsten* Lehrb. der physiol. Chemie, 3. Aufl. 1895, p. 114).

C 51,15—54,87 %, H 6,76—7,39 , N 16,17—17,94 ,, S 0,39—0,85 ,, Fe 0,33—0,59 ,,

Bekanntlich beruht die Giftwirkung des Kohlenoxydgases darauf, dass dieses befähigt ist, mit Hämoglobin eine feste Verbindung einzugehen. Der Nachweis von Hämoglobin im Blute gewisser Würmer liess erwarten, dass die von älteren Forschern aufgestellte Regel, wonach wirbellose Tiere durch Kohlenoxyd nicht affiziert würden, für die hämoglobinführenden Arten eine Ausnahme erfahren würde.

Es gelang in der That Krukenberg 19), nachzuweisen, dass Regenwürmer, die mehrere Stunden in einer Kohlenoxydatmosphäre belassen worden waren, innerhalb 24 Stunden zu Grunde gingen. Sie erleiden vorher eine auffallende Farbenveränderung, indem ihre bräunliche Farbe in ein lebhaftes Rot übergeht; dass durch einen Einstich erhaltene Blut zeigt dabei den für Kohlenoxydhämoglobin charakteristischen bläulichen Farbenton.

Bei den Regenwürmern findet sich an der Dorsalfläche ein dunkelpurpurroter, unter der Epidermis vom Kopfe bis zum Schwanz verlaufender Pigmentstreif. Im Hinblick auf das Auftreten von Hämoglobin im Blute dieser Tiere ist es nicht ohne Interesse, dass, wie Mac Munn 25) durch spektroskopische Untersuchung ermittelt hat, dieses Pigment aus Hämatoporphyrin, also aus einem Spaltungsprodukte des Hämoglobins besteht. An zellige Elemente\*) der Leibeshöhlenflüssigkeit gebundenes Hämoglobin wurde von  $Eisig^{26}$ ) bei Capitelliden näher untersucht. Das Hämoglobin, dessen Nachweis durch spektroskopische Untersuchung, sowie auch durch Darstellung Teichmann'scher Häminkrystalle erbracht wurde, konnte durch Behandlung der Zellen mit Wasser, Alkohol, Aether oder Essigsäure in Form von gelben oder rötlichen, prismatischen Stäbchen und rhombischen Plättchen mit deutlichem Dichroismus erhalten werden. Gelegentlich vollzog sich die Bildung auffallend grosser und schöner Hämoglobinkrystalle nach einfachem Zusatz von Seewasser zum Blute direkt unter den Augen des Beobachters. Bei den Capitelliden tritt bisweilen eine Art Melanämie auf, wobei an Stelle des Hämoglobins ein blaugrünes oder schwärzliches Pigment innerhalb der Zellen erscheint, ähnlich wie es bei der menschlichen Melanämie nach Malariaerkrankung von Machiafava und Celli beobachtet worden ist.

<sup>\*)</sup> Bereits Millne-Edwards ') hatte beobachtet, dass die Leibeshöhlenflüssigkeit gewisser Anneliden in grosser Menge rote, ovale, abgeplattete Zellen, ähnlich den roten Blutzellen des Frosches enthält.

Dass wenigstens bei gewissen Würmern die Leibeshöhlenflüssigkeit in ihrer Beschaffenheit durchaus vom Blute verschieden sein kann, vermochte Krukenberg 22) bei Arenicola piscatorum zu zeigen. Oeffnet man ein solches Tier durch einen Schnitt in den Hautmuskelschlauch, ohne einen grösseren Gefässstamm zu verletzen, so fliesst die reine hämoglobinfreie Lymphe ab. Schneidet man sodann ein grösseres Blutgefäss an, so erhält man einige Tropfen des reinen hämoglobinführenden Blutes; nach Krukenberg 19) ist es Ewald gelungen, daraus Häminkrystalle darzustellen.

In jüngster Zeit hat Velichi<sup>87</sup>) unter der Leitung Engelmann's und unter Anwendung seiner Versuchstechnik das hämoglobinhaltige Blut einiger Anneliden mikrospektrometrisch untersucht und den Extinktionskoëfficienten\*) sowie das quantitative Verhältnis des Oxyhämoglobins zum Hämoglobin darin festgestellt. Von der Gesamtmenge des teils in oxydierter, teils in reducierter Form im Blute vorhandenen roten Farbstoffs entfiel bei den untersuchten Fxemplaren von Arenicola 20,5—26%, bei Terebella 19,7—20,2% und bei Lumbricus 17,5—21,3% auf das Oxyhämoglobin.

Was endlich die Verbreitung des Hämoglobins innerhalb des Kreises der Würmer betrifft, findet sich dasselbe bei Vertretern der verschiedensten Ordnungen, während es bei nahen Verwandten der betreffenden Arten fehlt, derart, dass es einstweilen wohl kaum möglich ist, eine physiologische Deutung dieser merkwürdigen Variabilität zu geben.

Der Vollständigkeit halber möge hier eine von Halliburton 23) herrührende Zusammenstellung jener Gattungen folgen, bei denen Hämo-

globin nachgewiesen werden konnte.

Es sind dies:

die Chätopoden: Lumbricus, Eunice, Cirrhatulus, Nereis, Terebella, Tubifex, Arenicola, Limnodrilus, Lumbriculus, Nais, Chaetogaster, Glycera, Capitella, Enchytrachus, Aphrodite.

Gephyreen: Phoronis, Thallasema, Hamingia.

Nemertinen\*\*): Polia u. a.

Hirudineen: Nephelis, Hirudo, Haemopis.

4. Hämerythrin. G. Schwalbe<sup>14</sup>) fand im Jahre 1869, dass das Blut des Sipunculiden Phascolosoma elongatum sich in seinem Verhalten in sehr bemerkenswerter Weise von dem Blute anderer wirbel-

Hämery-

identische Farbstoff an scheibenförmige Blutzellen gebunden ist; ebenso auch bei Amphiporus splendens und Borlasia splendida (vergl. Claus<sup>27</sup>).

Hubrecht beobachtete ferner, dass die rote Färbung des Hirnganglions vieler

Nemertinen von Hämoglobin herrührt. Bemerkenswerterweise findet sich Hämoglobin im Gangliengewebe auch bei einigen Arten, in deren Blute es vermisst wird. Ilubrecht vermutet, dass diesem an die Ganglien gebundenen Farbstoffe eine wichtige

Rolle beim Gaswechsel des Nervensystems zukomme.

<sup>\*)</sup> Die Absorption des Lichtes, das eine gefärbte Flüssigkeit passiert hat, ist der Dicke der durchwanderten Schicht und der Konzentration der Lösung direkt proportional. Durch Feststellung der Schichtendicke, welche das Licht passieren muss, um auf <sup>1</sup>/<sub>10</sub> seiner ursprünglichen Intensität abgeschwächt zu werden, gelangt man zu einem Zahlenwerte, dem Extinktionskoëfficienten Bunsen's.

\*\*\*) Nach Hubrecht <sup>18</sup>) ist die Flüssigkeit in dem geschlossenen Gefässsystem der Nemertinen meist ungefärbt. Bei manchen Arten tritt aber eine rote Färbung auf. Bei Drepanophorus konnte nachgewiesen werden, dass der mit Hämoglobi identische Farbetoff an scheibenförmige Blutzallen gebunden ist; obense auch

loser Tiere unterscheidet. "Während man bis jetzt annahm, dass die Blutkörperchen wirbelloser Tiere den farblosen Zellen des Blutes höherer Tiere gleichen, fanden sich im Blute von Phascolosoma 2 Arten von Blutkörperchen, deren eine bei den Wirbellosen gewöhnlich vorkommenden farblosen protoplasmatischen Zellen gleichzusetzen ist, während die überwiegende Mehrzahl der zelligen Elemente des Blutes in allen wesentlichen Verhältnissen eine merkwürdige Uebereinstimmung mit den farbigen kernhaltigen Blutkörperchen der niederen Wirbeltiere zeigt." Schwalbe beobachtete, dass die frisch der Leibeshöhle entnommene, hellrosa oder matt grau-rötlich gefärbte Flüssigkeit beim Stehen an der Luft allmählich dunkler wurde und schliesslich eine intensive burgunderrote Farbe annahm; später ging die Färbung in ein schmutziges Braun Eine Gerinnung konnte nicht beobachtet werden; bei längerem Stehen erfolgte Scheidung in eine ungefärbte, von zelligen Elementen freie Flüssigkeit und einen burgunderroten, aus den gefärbten Blutzellen bestehenden Bodensatz. Was die morphologische Beschaffenheit der Blutkörperchen betrifft, so ergab sich, dass es sich um kreisrunde, kernhaltige, membranlose Scheiben handle, die in ihrer Konsistenz den roten Blutzellen des Frosches gleichen; auf Wasserzusatz schwellen dieselben zu kugeligen Gebilden an. Es gelang nicht, den Farbstoff zur Krystallisation zu bringen.

Krukenberg 20) fand denselben Farbstoff in der perienterischen Flüssigkeit von Sipunculus nudus. Die dem lebenden Tiere durch einen Einschnitt in den Hautmuskelschlauch entnommene Flüssigkeit von rötlicher Farbe gerann nicht spontan und setze einen aus 2 Schichten bestehenden Bodensatz ab. Die untere, weiss gefärbte Schicht bestand aus Geschlechtsprodukten, die obere Schicht dagegen aus den scheibenförmigen, rötlich gefärbten Blutzellen. Wurde das Blut mit Luft geschüttelt, so färbte es sich tiefrot; noch schneller trat die Färbung ein, wenn mit reinem Sauerstoff geschüttelt wurde; die tiefrote Flüssigkeit entfärbte sich, mit Kohlensäure geschüttelt, innerhalb weniger Minuten. Krukenberg nannte den Farbstoff Hämerythrin und seine farblose Vorstufe Hämerythrogen. Er überzeugte sich, dass das von den Blutzellen befreite Blut, mit Luft geschüttelt, keine Färbung giebt, dass also diese letztere in der That an die zelligen Elemente gebunden ist. Das durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure entfärbte Blut gab beim Schütteln mit Sauerstoff keine Färbung mehr. Durch einen geringen Ammoniakzusatz wurde die Färbung nicht gestört. Durch Verreiben der Blutzellen mit Wasser liess sich der Farbstoff nicht in Lösung bringen\*). Die Feststellung einer Beziehung desselben zu Hämoglobin durch Ueberführung in Hämin gelang weder Krukenberg noch Griffiths 32).

Der letztgenannte Autor\*\*) versuchte eine Analyse des Hämerythrins und stellte zu diesem Zwecke ein Präparat nach demselben Verfahren dur, dessen er sich beim Chlorocruorin bedient hatte. Aus der berechneten Formel C<sub>427</sub>H<sub>761</sub>N<sub>185</sub>FeS<sub>2</sub>O<sub>158</sub> lässt sich soviel entnehmen, dass es sich

<sup>\*)</sup> Dagegen fand Andrews <sup>29</sup>) in der Leibeshöhlenflüssigkeit von Sipunculus Gauldii ein Hämerythrin an rote Blutkörperchen gebunden, das denselben durch destilliertes Wasser leicht entzogen wird. Die rosenrote Lösung färbt sich bei längerem Stehen gelbgrün. Beim Schütteln mit Luft kehrt die Rotfärbung wieder; die schwach angesäuerte Lösung koaguliert bei 50°—59°.

\*\*) Griffiths gebraucht beharrlich den Ausdruck Hermerythrin statt Hämerythrin.

um eine eisen- und schwefelhaltige Substanz handle\*), deren immerhin sehr grosses Molekulargewicht demjenigen des Hämoglobins nahestehen dürfte.

Der Farbstoff giebt kein charakteristisches Absorptionsspektrum (vergl. auch Velichi³¹). Sein genaueres chemisches Verhalten ist nicht aufgeklärt. Es ist nicht einmal festgestellt, ob er, analog wie das Hämoglobin, in einen eisenhaltigen hämatinähnlichen Komplex und in einen eisenfreien Eiweisskörper gespalten werden könne. — Auch fehlen hier, ebenso wie beim Chlorocruorin, quantitative Angaben über das Sauerstoffbindungsvermögen im Verhältnisse zum Eisengehalte. So lange dergleichen experimentelle Daten mangeln, fehlt allen Mutmassungen über die physiologische und chemische Analogie der genannten Blutfarbstoffe mit dem Hämoglobin eine feste Basis.

Der Sauerstoff ist im Hämerythrin jedenfalls fester gebunden als im Hämoglobin. Krukenberg 20) mischte in einem gut verschlossenen Gefässe mit Sauerstoff gesättigtes, mit Wasser verdünntes Sperlingsblut mit dem roten Bodensatz aus Sipunculusblut; wie die spektroskopische Untersuchung lehrte, war bereits nach 3 Stunden das Oxyhämoglobin vollständig reduziert. Dagegen hatten die Sipunculuszellen noch nach 7 Stunden ihr Aussehen nicht geändert, also offenbar ihren Sauerstoff noch behalten. Derselbe Autor brachte ferner einige lebende Sipunculi in ein bis unter den Stöpsel mit Meerwasser gefülltes Gefäss und setzte dem Wasser etwas Sperlingsblut zu; bereits nach wenigen Stunden war das Oxyhämoglobin verschwunden, aber noch 16 Stunden später lebten die Würmer und reagierten mit Bewegungen auf Lageveränderungen des Gefässes. Es ergiebt sich daraus, dass die Würmer ihren Sauerstoffbedarf auf Kosten von sauerstoffhaltigen Substanzen ihrer Umgebung decken, dass aber, wo solche fehlen, der Sauerstoffbedarf durch Spaltung von Reservesubstanzen ihres Körpers gedeckt werden könne. Auf die Natur solcher Spaltungsvorgänge soll später, bei Besprechung der Respiration der Würmer, näher eingegangen werden \*\*).

Das wenig konstante Auftreten der respiratorischen Farbstoffe der Würmer lässt vermuten, dass ihr Organismus nicht allzu abhängig

<sup>\*)</sup> Die Aschenanalyse des hämerythrinhaltigen Blutes von Sipunculus und des chlorocruorinhaltigen Blutes von Sabella ergab nach Griffiths 32 33) folgende Werte:

	Sabella	Sipunculus
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,13
CaO	3,42	3,00
Mg()	1,22	1,65
K <sub>2</sub> O	4,03	5,02
Na <sub>2</sub> O	45,23	44,31
$P_{a}O_{b}$	4,56	4,78
SO.	2,10	2,86
Cl	39,26	38,25
	100.00	

<sup>\*\*)</sup> Nach Benham<sup>34</sup>) verdankt auch die zu den Anneliden gehörige Magelona die krapprote Färbung ihres Blutes dem Vorkommen von Hämerythrin. Der Farbstoff ist an sehr kleine, kernlose, krapprote Blutkörperchen gebunden, die in einem farblosen Plasma schwimmen. Es gelang nicht, den Farbstoff zu extrahieren. Dieser giebt kein Absorptionsspektrum und entfärbt sich auf Zusatz von destilliertem Wasser, Alkohol und Chloroform, was vom Autor als Reduktionserscheinung ("Change of colour on desoxydation") aufgefasst wird. Magelona scheint die einzige Annelidengattung zu sein, bei der bisher ein Farbstoff dieser Art angetroffen worden ist.

von der physiologischen Leistung derselben sein kann. Für die nicht unwahrscheinliche Annahme Krukenberg's, diese Substanzen könnten im Blute durch andere sauerstoffbindende, jedoch nicht gefärbte Substanzen vertreten sein, fehlt einstweilen eine experimentelle Basis. In anderen Tierkreisen sind derartige Substanzen allerdings vorgefunden worden.

Quantitative Blutes

5. Schliesslich mögen einige von Griffiths 30) herrührende Augaben Zusammen- über die quantitative Zusammensetzung des Annelidenblutes hier Platz finden.

Nach den Analysen des genannten Autors, die sich auf das Blut der Gattungen Hirudo, Haemopsis, Lumbricus, Sabella, Serpula, Arcnicola, Aphrodite, Glycera, Terebella und Nereis beziehen, enthält das Blut:

```
[Marcet 11): Körperflüssigkeit von Ascaris megalocephala]
          90.20-90,75 %
Wasser
                                                      91,73 %
           0,13— 0,19 ,,
5,02— 5,82 ,,
Fibrin
                                                       5,30 "
Albumin
                                                       2,97 "
           3.19-3.92 ..
Salze
                                                    100,00 %
```

Die Blutasche zeigt folgende Zusammensetzung:

```
0,13- 0,26 %
Fe,O,
CaO
        3,00-3,64 ,,
MgO
        1,20-1,65 "
        4,05-5,10 ,,
K,O
Na,O
P,O,
SO,
       45,98-45,23 ,,
        4,50-4,89 ,,
        2,00-2,92 "
Cl
       38,04-39,26 ,,
```

Zahlreiche Blutgasanalysen ergaben in 100 ccm Blut:

11,99-13,02 ccm Sauerstoff 28,04—30,15 " Kohlensäure 1,76— 1,96 " Stickstoff

In auffälligem Gegensatze zu den erwähnten Daten steht eine Angabe Marcet's 11), derzufolge die anorganischen Bestandteile der Körperflüssigkeit einer Ascariden-Art (Ascaris megalocephala) in ihren quantitativen Verhältnissen denjenigen des Fleischsaftes höherer Tiere insofern gleichen, als Kaliumphosphat am reichlichsten vorhanden ist, während sich nur sehr wenig Kochsalz findet.

#### Litteratur.

1) delle Chiaje, Memorie sulla storia e notamia degli animali senza vertebre del regno di Napoli, Bd. I, 2. Teil, p. 14 u. 127.

2) Wedemeyer, Untersuchungen über den Kreislauf des Blutes, Hannover 1828 (citiert nach Krukenberg, Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abtlg., p. 127).

3) Millne-Edwards, Recherches pour servir à l'histoire de la circulation du sang chez les Annelides. Ann. des sc. nat., 2. Série, Bd. 10, 1838, p. 197.

4) Hünefeld, Ueber das Blut der Regenwürmer. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 16, 1839, p. 152-155.

5) Dujardin, Observations sur quelques Annelides marins. Ann. des sciences nat., 2. Séric, Bd. 9, p. 288.

6) Quatrefages, Types inférieurs de l'embranchement des Annelés. Ann. des sc. nat, 3. Série, Bd. 14, 1850, p. 299.

- 7) Millne-Edwards, Leçons sur la physiologie et l'anat. comparée, Bd. 1, 1857, p. 104 -110.
- 8) Rouget, Note sur l'existence de globules de sang colorés chez plusieures espèces d'ani-
- maux invertébrés. Journ. de la Physiol., Bd. 2, 1859, p. 660—670.

  9) A. Rollett. Zur Kenntnis der Verbreitung des Hämatins II. Der Farbstoff des gefärbten Serums der Regenwürmer. Unters. z. Naturlehre, hsg. v. Moleschott, Bd. 8, 1861, p. 544-548.
- 10) E. Ehlers, Die Borstenwürmer. Leipzig 1864-1868, Bd. 1, p. 31 (citiert nach Krukenberg, Vergl. Studien).
- 11) W. Marcet, Chemical examination of the fluid from the peritoneal cavity of Ascaris megalocephala. Proc. Roy. Soc. London 14, 1865, p. 69.
- 12) Nawrocki, Ueber die optischen Eigenschaften der Blutfarbstoffe. Centralblatt f. d. med. Wiss., 1867, p. 196.
- 13) Lankaster, Preliminary notice of some observations with the spectroscope on animal substances. Journ. of Anat. and Physiol., Bd. 2, 1867, p. 114-116.
- 14) G. Schwalbe, Kleinere Mitteilungen zur Histologie wirbelloser Tiere. I. Beiträge zur Kenntnis des Blutes wirbelloser Tiere. Arch. f. mikroskop. Anat., Bd. 5, 1869, p. 248-256.
- 15) Lankaster, Abstract of a report on the spectroscopic examination of certain animal substances. Journ. of Anat. and Physiol., Bd. 3, 1870, p. 119-129.
- 16) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, p. 8.
- 17) Lankaster, A contribution to the knowledge of Haemoglobin. Proc. Roy. Soc., Bd. 21, 1872, p. 71-81.
- 18) Hubrecht, Untersuchungen über die Nemertinen des Golfes von Neapel. Niederländ. Archiv f. Zoologie, Bd. 2, 1874, p. 120, 126-127.
- 19) Krukenberg, Bedenken gegen einige aus neueren Untersuchungen über den Gaswechsel bei Fischen und bei Wirbellosen gezogene Schlussfolgerungen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 1. Abtlg., p. 165, 1880.
- 20) Vergl. Physiol. Beiträge z. Kenntnis der Respirationsvorgänge bei wirbellosen Tieren. - Blutfarbstoffe der Würmer. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abtlg., p. 79, 1880.
- 21) Zur vergl. Physiologie der Lymphe. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abtlg., p. 87-138, 1882.
- 22) Blut und Lymphe von Arenicola piscatorum. Vergl. Studien, 2. Reihe, 2. Abtlg., p. 87-89, 1882.
- 23) W. D. Haliburton, On the blood of decapod crustacea. Journ. of Physiol., Bd. 6, 1885, p. 332-333.
- 24) Mac Munn, On the chromatology of the blood of some invertebrates. Quart. Journ. of Microsc. Science, 1885, p. 469-490.
- 25) On the presence of Haematoporphyrin in the integument of certain invertebrates. Journ. of Physiol., Bd. 7, 1886, p. 248-249.
- 26) H. Eisig, Monographie der Capitelliden des Golfes von Neapel, Berlin 1887, p. 715 ff. Aus "Fauna und Flora des Golfes von Neapel".
- 27) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1887, p. 327.
- 28) A. B. Griffiths, On the blood of the invertebrates. Proc. Roy. Soc. of Edinburgh, Bd. 18, 1890-91, p. 288-294.
- 29) E. A. Andrews, Notes on the bodycavity liquide of Sipunculus Gauldii. Johns Hop-
- kins Univ. Circul., 9, 1890, p. 65.
  30) A. B. Griffiths, On the blood of the invertebrata. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 19, 1892, p. 119-123.
- 31) Physiology of invertebrata. London 1892, p. 129-131, 146-147, 152-157.
- 32) L'Haemerythrine, pigment respiratoire, contenu dans le sang de certains vers. Comptes rendus, Bd. 115, 1892, p. 669-670.
- 33) Sur la composition de la Chlorocruorine. Compt. rend., Bd. 114, 1892, p. 1277—78.
  34) Benham, The blood of Magelona. Quart. Journ. Micr. Sc., 39, 1896, p. 1—17.
- 35) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1897, p. 226.
- 36) A. B. Griffiths, Respiratory proteids, 1897, p. 7—17, 42—49.
  37) J. A. Velichi, Quantitative Spektralanalyse der roten Blutkörperchen bei wirbellosen Tieren. Dissert. Berlin, 1900 (Labor. v. Engelmann).

## III. Das Blut der Mollusken.

Allgemeines über den

1. Die Kreislaufsverhältnisse der Mollusken zeigen gewisse physiouber den kreislauf logisch interessante Eigentümlichkeiten, die hier, vor dem Eingehen auf die chemische Zusammensetzung des Blutes, kurz berührt werden sollen.

Die wichtigen auf den Kreislauf der Mollusken bezüglichen Untersuchungen von Millne Edwards führten zu dem Ergebnisse, dass bei den niedrigeren Repräsentanten dieser Klasse das Arterien- mit dem Venensystem nicht durch Kapillaren verbunden ist, dass sich vielmehr ein Lakunensystem dazwischen einschiebt, in dem die Eingeweide ihren Platz finden und unmittelbar vom Blute umspült werden. man (vergl. Bronn<sup>11</sup>) die Kreislaufsverhältnisse von den (früher den Mollusken angegliederten) Bryozoen und Tunicaten aufsteigend durch die einzelnen Klassen des Molluskenkreises, so ergiebt sich der primitivste Zustand des Kreislaufs bei den Bryozoen. Hier vertreten die Gewebslücken die Stelle der fehlenden Gefässe; das Blut umspült den Darm, entzieht ihm die Nährstoffe und verteilt sie durch den Körper: es wird in unregelmässiger Weise durch die Bewegungen des Körpers durch das Lakunensystem gedrängt. Bei den Tunicaten, über deren Stellung in der Tierreihe die Ansichten bekanntlich auch gegenwärtig noch weit auseinander gehen, wird die Fortbewegung des Blutes bereits durch ein eigenes Organ, das Herz, besorgt und so kommt cs, dass das Blut schon in gewissen Bahnen durch die Gewebslücken gedrängt Bei den Heteropoden finden sich bereits Arterien, jedoch noch keine Venen, derart, dass das Herz das sich durch die Gewebsräume verteilende Blut wieder aus der Leibeshöhle aufsaugen muss.

Bei den Prosobranchiern und Pulmonaten begegnet man reichlich verästelten Arterien und Venen; da aber eine Verbindung derselben durch ein Kapillarnetz nicht existiert, umspült auch hier das frei in Dagegen finden sich bei die Körperhöhle ergossene Blut die Organe. den Cephalopoden die letzten Verzweigungen der Arterien und Venen durch ein Kapillarnetz verbunden; es existiert aber auch hier noch kein vollkommen geschlossenes Gefässsystem (vergl. Vogt und Jung 33) Hertwig 53); denn in gewissen Körperregionen schalten sich auch hier zwischen die Endigungen der Arterien und Venen lakunäre Hohlräume ein; bei der Sepia sind diese Lakunen auf die Kopfregien beschränkt; beim Octopus dagegen cirkuliert das Blut, wie bei niederen Mollusken, in der Körperhöhle.

Vermögen die Mollus-Wasser zu mischen?

Als ein Problem von grossem physiologisch-chemischen Interesse ergiebt sich die Frage, ob denn die im Wasser lebenden Mollusken, wie dies vielfach angenommen worden ist, Einrichtungen besitzen, um ihr Blut mit von aussen eintretendem Wasser zu mischen und so lokomotorischen Funktionen dienstbar zu machen\*). Delle Chiaje beschrieb 1822 eine Oeffnung in der Fusssohle von Gastropoden, die direkt in die Leibeshöhle hineinführen sollte (vergl. Bronn 11). wurde von R. E. von Bär bei Muscheln beobachtet. Werden Schnecken

<sup>\*) &</sup>quot;Eine direkte Beziehung der Blutflüssigkeit zur Lokomotion lässt sich bei Wirbeltieren nur ausnahmsweise feststellen. Bei Gastropoden und Lamellibranchiaten tritt dagegen eine lokomotorische Funktion des Blutes ausserordentlich klar hervor und scheint für diese Mollusken von grösserer Bedeutung zu sein als die respiratorische" (Krukenberg).

aus dem Wasser herausgenommen, so entleeren sie eine Menge Wasser, dass anscheinend aus dem Fusse quillt. Agassiz fand in diesem Wasser zahlreiche Blutkörperchen, und so schien denn die höchst überraschende Thatsache erwiesen zu sein, dass Mollusken durch präformierte Oeffnungen Wasser in ihre Körperhöhle, also auch in ihr Blut direkt aufzunehmen vermögen, um ihren Körper anschwellen zu lassen, und dass sie andererseits dieses Wasser, mit Blut gemischt, aus dem Körper willkürlich zu entleeren imstande sind. Diese Frage bildete den Gegenstand langwieriger Kontroversen, auf die hier nicht eingegangen werden Vogt und Jung 33) betonen, dass bei Anodonta präformierte Fussporen nicht nachweisbar sind. Wird eine Anodonta, deren Fuss vollständig ausgedehnt ist, plötzlich aus dem Wasser herausgenommen, so sieht man allerdings, dass der Fuss sich fest zusammenzieht und dass ein oder nichrere Wasserstrahlen aus dem freien Rande herausspritzen: die Autoren erklären jedoch diese Erscheinung derart, dass sich das Wasser nicht aus präformierten Oeffnungen, sondern vielmehr aus neu entstandenen Rissen entleert. Nach Hertwig<sup>53</sup>) ist man jetzt allgemein zur Annahme gelangt, dass eine direkte Aufnahme von Wasser ins Blut der Mollusken thatsächlich nicht existiert und dass das Anschwellen des Fusses meist derart erfolgt, dass das Blut aus anderen Körperregionen hineingedrängt wird. Schiemenz 29) fand allerdings, dass Natica josephina bedeutende Wassermengen und zwar, wie es scheint, durch Poren am Fussrande aufzunehmen und wieder zu entleeren vermag; doch erfolgt die Aufnahme jedenfalls in ein von den Bluträumen streng gesondertes Lakunensystem\*).

Griesbach 36), der früher für eine direkte, durch besondere Oeffnungen (Pori aquiferi) vermittelte Wasseraufnahme in das Blut der Acephalen eingetreten war, kam später zur Ueberzeugung, dass die von ihm beschriebenen Spalten in der Fusskante von zufälligen Zerreissungen herrühren. "Als ich endlich erkannte, dass das durch eine den Tieren beigebrachte Wunde in das Blut eindringende Wasser im höchsten Grade die normale Beschaffenheit der Leukocyten und der gefärbten Bestandteile beeinträchtigt, stand es bei mir fest, dass eine direkte zum Blute stattfindende Wasserzufuhr eine physiologische Unmöglichkeit sei . . . Damit ist allerdings die Frage nach einer Wasseraufnahme keineswegs aus der Welt geschafft. Es ist möglich, dass Wasser behufs mechanischer Verwendung auch bei Mollusken durch ein besonderes Wassergefässsystem aufgenommen wird, wie dies durch die Untersuchungen von Schiemenz für Natica josephina kaum noch zu be-

zweifeln ist".

2. Hämocyanin. Das Blut gewisser Mollusken zeichnet sich durch seine blaue Färbung aus; diese rührt von einem interessanten kupferhaltigen Eiweisskörper, dem Hämocyanin her, von dem jetzt ausführlicher die Rede sein soll.

Die blaue Farbe des Blutes mancher Mollusken fiel schon älteren Beobachtern auf (*Erman* <sup>1</sup>); genauere Angaben über diesen Gegenstand rühren von *Harless* <sup>6</sup>) her; dieser Autor beobachtete, dass die blaue

\*) Hinsichtlich der einschlägigen, ausserordentlich umfangreichen Litteratur sei auf die Zusammenstellung derselben in der Arbeit von Schiemenz <sup>29</sup>) verwiesen.

Hämocyanin

Färbung des Blutes, welches er durch Einstich aus dem Herzen der Weinbergschnecke (Helix pomatia) gewonnen hatte, viel deutlicher hervortrat, wenn das Blut der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt worden war, dass ferner die Färbung verschwand, wenn man einen Strom von Kohlensäure hindurchleitete, um beim neuerlichen Harless und Bibra beo-Einleiten von Sauerstoff wieder aufzutreten. achteten ferner, dass das blaue Blut von Cephalopoden (Eledone), ebenso wie dasjenige der Weinbergschnecke, Kupfer enthielt und wiesen durch Fällung des Farbstoffes in Verbindung mit Thonerde (durch Zusatz von Alaunlösung und Ammoniak zum Blute) nach, dass das Kupfer an den Farbstoff gebunden sei (vergl. auch Siegert<sup>19</sup>). Der Kupfergehalt des Cephalopoden-Blutes wurde später von Schlossberger8) und Gorup-Besanez20) bestätigt. Während Harless die Verhaltnisse beim Blute von Helix richtig beschrieben hatte, verkannte er dieselben bei den Cephalopoden in schwer verständlicher Weise. berichtete nämlich, dass die Blaufärbung des Cephalopoden-Blutes, gerade umgekehrt wie bei der Schnecke, durch Einleiten von Kohlensäure hervorgerufen, durch Sauerstoff dagegen zum Verschwinden gebracht werden könne. Thatsächlich verhält sich aber das hämocyaninhaltige Blut der Cephalopoden in dieser Hinsicht gerade so, wie dasjenige der Gastropoden. Die irrigen Angaben von Harless wurden von P. Bert<sup>12</sup>) und Rabuteau u. Papillon <sup>18</sup>) berichtigt. Die Eigenschaften des Hämocyanins der Mollusken wurden dann durch eine Reihe von Untersuchern [L. Frédéricq 22, 23, 24, 44), Krukenberg 25, 26, 28), Cuénot 84, 85, 46),

Griffiths 37, 39), Heim 43), Henze 58)] u. a. genauer festgestellt.

Nach Cuénot 35), Griffiths 52) und Haliburton (Lehrb. der chem.
Physiologie 1893, p. 338) wurde die Gegenwart von Hämocyanin im

Blute folgender Mollusken konstatiert.

Lamellierbranchier: Mytilus, Anodonta, Unio, Mya, Pecten. Gastropoden: Helix, Limnäus, Arion, Fissurella, Paludina, Haliotis, Turbo, Murex, Cassidaria, Triton, Cyclostoma, Scaphander.

Cephalopoden: Octopus, Sepia, Eledone, Loligo.

Vorgang der Blutentnahme bei Cephalopoden

Zum Zwecke des Studiums des Hämocyanins geht man am zweckmässigstan vom Blute der Cephalopoden aus. Es gelingt bei grösseren Exemplaren von Octopus leicht, der Hauptarterie eine grössere Blutmenge zu entnehmen. Es dürfte nicht überflüssig sein, das zu diesem Zwecke von L. Frédéricq 25) angewandte Verfahren hier anzuführen.

Das lebende Tier wird durch Aufnageln\*) der Arme auf ein Brett derart fixiert, dass der Mund aufliegt, und das Brett in ein grosses Gefäss mit Seewasser getaucht. Durch einen longitudinalen, in der Mittellinie verlaufenden, hinter dem Kopfe beginnenden Einschnitt wird die Haut und der Mantel durchtrennt. Man sieht dann sogleich den Oesophagus durchschimmern, der von der grossen Arterie begleitet wird; daneben liegt beiderseits die braune Leber. Indem man die Wand des Eingeweidesackes durchtrennt, gelangt man zur Arterie. Diese letztere erkennt man leicht an der dunkelblauen Farbe und an der Pulsation,

<sup>\*)</sup> Es dürfte sich empfehlen, diese etwas barbarische Fixierungsmethode durch eine andere, von *Uexküll* angegebene zu ersetzen. Das letztere Verfahren soll später beschrieben werden (s. u. bei "Exkretion der Cephalopoden").

die namentlich dann deutlich wird, wenn man das Gefäss mit dem Finger komprimiert. Nach Unterbindung des peripheren und Kompression des centralen Stückes gelang es leicht, in die Arterie, die bei grösseren Tieren etwa den Durchmesser einer Kaninchencarotis besitzt. cine Kanüle einzuführen, wobei man die Vorsicht gebrauchen muss, ausserhalb des Wassers zu operieren, um das Eindringen von Meerwasser in das Blut zu vermeiden. Nach Entfernung des Verschlusses wird das Blut stossweise entleert. Tiere von 300-1200 g Gewicht lieferten so 10-45 g Blut. Die Blutmenge scheint 1/20 des Körpergewichtes nicht zu übersteigen.

Das arterielle Octopus-Blut ist blau; das venöse farblos. Man Eigen-kann sich am lebenden Tiere leicht davon überzeugen, dass das Blut des hämoin den zu den Kiemen führenden Gefässen farblos ist; dagegen er- cyanin-haltigen scheinen die Gefässe, welche das Blut von den Kiemen wegleiten, blau. Blutes. Man kann nach Frédéricq 24) den Farbenwechsel des Blutes am lebenden Tiere ohne weiteres sehen, wenn man die grosse Kopfarterie freilegt. Solange das Tier normal atmet, führt dieselbe blaucs Blut; sowie man aber die Atmung stört, indem man das Tier aus dem Wasser nimmt oder auch einfach, indem man einen Finger in die Mantelhöhle einführt,

verblasst sogleich die Farbe des Blutes.

Das blaue arterielle Blut verliert ausserhalb des Körpers seinen Sauerstoff im Vakuum, bei Berührung mit lebenden Geweben, sowie auch bei einfacher mehrstündiger Aufbewahrung in einem verschlossenen Bleibt das Blut in einem offenen Gefässe stehen, so verblassen zuerst die unteren Schichten. Das Blut wird auch durch einen Strom von Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Schwefelwasserstoff entfärbt. Das durch Schwefelwasserstoff gebleichte Hämocyanin bläut sich nicht wieder beim Schütteln mit Sauerstoff, wohl aber das

durch Kohlenoxyd entfärbte [Frédéricq 28) Krukenberg 25)].

Krukenberg 25) vermutet, dass sich nicht alle Molluskenhämocyanine bezüglich der Art ihrer Sauerstoffbindung gleich verhalten; während das Blut von Helix sich vom Cephalopodenblut in dieser Richtung nicht unterscheidet, konnte bei manchen anderen Gastropoden das beim Schütteln mit Sauerstoff blau gewordene Blut durch Kohlensäure, Wasser-

stoff oder Kohlenoxyd angeblich nicht wieder entfärbt werden.

Das Hämocyanin zeigt kein charakteristisches Absorptionsspektrum. Es gelingt nicht, daraus Hämin nach dem Teichmann'schen Verfahren darzustellen (Krukenberg).

<sup>\*)</sup> Wird Schneckenblut unter aseptischen Kautelen aufgefangen, so bildet es eine dunkelblaue, stark alkalische Flüssigkeit; lässt man es ruhig bei  $20-25^{\circ}$  stehen, so entfärbt es sich nach den Angaben von *Physalix*  $^{b}$ ) im Laufe einiger Stunden, indem es eine graue Färbung annimmt; nur an der Oberfläche, wo die Flüssigden, indem es eine graue Färbung annimmt; nur an der Oberfläche, wo die Flüssigkeit mit der Luft in Kontakt steht, bleibt ein dunkelbrauner Ring erhalten. Diese Entfärbung ist weder auf die Wirkung geformter Gewebselemente noch auf diejenige von Mikroorganismen zu beziehen, sondern vielmehr auf den Einfluss reduzierender Substanzen unbekannter Art. Dieser Einfluss wird gehindert durch Dialyse, durch Zusatz von Chloroform, Aether, Formol, Natriumfluorid, sowie auch durch Neutralsalze in ausreichender Konzentration, dagegen gefördert durch Zusatz von oralsaurem Natron. Die reduzierenden Agentien widerstehen einer Temperatur von 60°-65°; sie werden durch Chamberlandfilter gemeinsam mit dem Hämocyanin zurückgehalten. Dialysiertes Schneckenblut kann, wenn man den Zutritt von Mikroorganismen verhütet, ein Jahr lang stehen bleiben, ohne seine dunkelblaue Färbung einzubüssen.

Es wird angegeben, dass im Blute der Cephalopoden neben dem Hämocyanin ausser kleinen Mengen eines Fibrinogens kein anderer Eiweisskörper vorkomme. Wird hämocyaninhaltiges Blut langsam erwärmt, so trübt es sich bei 65° und gerinnt bei 74°; wird etwa 10°/0 Kochsalz dem Blute hinzugefügt, so erfolgt die Trübung bei 68%, die Gerinnung bei 690\*). Wird das Blut durch Kochen oder durch Alkohol koaguliert, so erhält man ein blaues Koagulum und ein farbloses Filtrat,

Darstellung

L. Frédéricq meinte, das Hämocyanin werde durch Magnesiumund Zu-sammen- sulfat nicht gefällt; diese Angabe steht im direkten Gegensatze zu den setzung des Beobachtungen von Griffiths 39), der sich der Aussalzungsmethode zur Darcyanins stellung des Hämocyanins bediente. Der genannte Autor fällte das Griffiths Blut von Sepia, sowie auch dasjenige einiger Crustaceen (s. u.) mit Magnesiumsulfat, löste den Niederschlag in Wasser und fällte wieder mit Alkohol; der erhaltene Eiweisskörper wurde bei 60° getrocknet und analysiert. Als Mittelwert aus einer Reihe von Analysen ergab sich:

> 54,155 % 7,095 " Н N 16,268 " Cu 0,328 " 0,647 ,, 21,507 "

Darstellung krystallisierten Hamocvaning

In jüngster Zeit gelang es Henze 58), das Hämocyanin aus Cephalopodenblut in krystallinischer Form zu gewinnen.

Er bediente sich zu diesem Zwecke der von F. Hofmeister für Eieralbumin angegebenen und seitdem auf mehrere Proteinsubstanzen mit Erfolg angewandten Krystallisationsmethode unter Zuhülfenahme einer von Hopkins und Pinkus herrührenden Modifikation derselben.

Centrifugiertes Octopusblut wurde bis zur beginnenden Trübung mit Ammonsulfat und sodann mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Es entstand so eine spärliche Fällung, die schnell zunahm und sich schliesslich in Form eines Krystallbreies absetzte. Dieser wurde auf ein Seidenfilter gebracht, mit Ammonsulfatlösung gewaschen, dann in Wasser gelöst, die Lösung bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion dialysiert, die salzfreie Lösung zum Zwecke der Analyse koaguliert, die Substanz nach Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether bei 110° getrocknet.

Analysen dieses chemisch reinen Präparates ergaben als Mittelwerte:

53,66 %  $\mathbf{C}$ Н 7,33 ,, Ñ 16,09 " 0,38 " Cu 0,86 ,, S 21,68 ,, 100,00°/<sub>0</sub>

<sup>\*)</sup> Nach Krukenberg 27, 28) gerinnt das hämocyaninhaltige Blut der Mollusken zwischen 66°-79°; Alkalisalze erhöhen den Koagulationspunkt um einige Grade, Weinsäurezusatz kann ihn dagegen um 20° herabdrücken.

Das Hämocyanin krystallisiert in Form von prismatischen, oft zu Eigenschaften Büscheln gruppierter Nadeln. Dieselben sind in Wasser löslich; durch Kochhitze, sowie auch durch Alkohol werden sie jedoch in eine koagulierte, unlösliche Modifikation übergeführt. Eine salzfreie Hämocyaninlösung koaguliert bei 68-72°; Salzzusatz veranlasst keine wesentliche Verschiebung der Gerinnungstemperatur.

Sättigung mit Ammonsulfat bewirkt nach längerem Stehen voll-

ständige, Sättigung mit Magnesiumsulfat unvollständige Fällung.

Eine Hämocyaninlösung wird durch verdünnte Essigsäure gefällt; der Niederschlag ist im Säureüberschuss löslich. Auch längeres Einleiten von Kohlensäure bewirkt eine (allerdings unvollkommene) Fällung.

Da das Hämocyanin kupferhaltig ist, giebt es die Biuretreaktion ohne weiteres bei Zusatz von starkem Alkali zu seinen Lösungen. Es zeigt gegenüber Alkaloidregentien, Schwermetallen etc., das typische Verhalten der Eiweisskörper.

Salzsäure bewirkt keine der Hämatinabspaltung aus Hämoglobin analoge Zersetzung. Wird eine Hämocyaninlösung tropfenweise mit nicht allzu verdünnter Salzsäure versetzt, so verschwindet die Blaufärbung und ein flockiger Niederschlag scheidet sich ab. Dieser besitzt die Eigenschaften eines Acidalbumins (Zusammensetzung C 53,01%, H 7,64%, N 16,04%). Aus dem kupferhaltigen Filtrate konnte keine dem Hämatin analoge organische Kupferverbindung isoliert werden. Das Kupfer scheint im Hämocyanin nicht fest, sondern ähnlich wie in einem Kupferalbuminate, locker gebunden zu sein. Wird Hämocyanin mit Ferrocyankalium befeuchtet, so wird bei Zusatz von Salzsäure sogleich die braunrote Färbung des Ferrocyankupfers bemerkbar (Henze 58). Sauerstoff-

Eine für die Frage der physiologischen Funktion des Hämocyanins bindungsvermögen sehr wichtige Feststellung ist die, ob eine Hämocyaninlösung, in analoger Weise wie eine Hämoglobinlösung, eine grössere Menge Sauerstoff zu binden vermöge, ob es also thatsächlich, der Annahme L. Frédéricg's entsprechend, als ein respiratorischer Farbstoff angesehen werden könne.

Griffiths 37 bediente sich zur Blutentnahme einer kapillär ausgezogenen Kanüle, die mit einem durch zwei Hähne verschliessbaren, evakuierbaren Recipienten in Verbindung stand. Der Recipient wurde an eine Pflüger'schen Quecksilberluftpumpe geschaltet, auf 400 erwärmt und die Gasanalyse nach den üblichen Methoden durchgeführt. Griffiths fand so in 100 ccm Cephalopodenblutes

12,9—14,6 ccm Sauerstoff, 29,1—32,1 " Kohlensäure, 1,2— 2,0 " Stickstoff.

Demzufolge wäre also der Sauerstoffgehalt des Cephalopodenblutes ein sehr hoher. Zu ganz anderen Resultaten gelangte dagegen Heim 43), der das hämocyaninhaltige Blut verschiedener Crustaceen in Bezug auf sein Sauerstoffabsorptionsvermögen nach dem Natriumhyposulfitverfahren Schützenberger's untersuchte, um so einen Aufschluss über den respiratorischen Wert des Hämocyanins zu erhalten. Heim fand beim Crustaceenblute nie wesentlich höhere Werte, als bei Untersuchung des Flusswassers, und sprach demzufolge dem Hämocyanin jede respiratorische Bedeutung ab. Frédérica 94) wies demgegenüber darauf hin, dass das Crustaceenblut zur Entscheidung der Frage ganz ungeeignet sei, da das Hämocyanin darin, wenn überhaupt vorhanden, durch eine grosse Menge anderer Eiweisskörper verdeckt werde. Eine sorgfältige Nachprüfung am Schneckenblute nahm Cuénot<sup>46</sup>), ebenfalls mit Hülfe der Methode Schützenberger's, vor. Eine Reihe von Analysen ergab für das Sauerstoffabsorptionsvermögen des Moselwassers, in 100 ccm Flüssigkeit nur 0,42—0,45 ccm Sauerstoff; dagegen enthielten 100 ccm mit Sauerstoff gesättigten Blutes von Helix pomatia 1,15 bis 1,28 ccm Sauerstoff. Es ist dies ein Wert, der den Zahlen von Grifiths allerdings nicht nahe kommt, aber immerhin beweist, dass das Schneckenblut mehr Sauerstoff zu absorbieren vermag, als das Flusswasser. Des Vergleiches wegen sei erwähnt, dass arterielles Hundeblut nach Pfüger etwa 21 Volumprozent Sauerstoff enthält.

Durch den Umstand, dass Heim Zweifel geäussert hatte, ob denn das Kupfer wirklich dem Hämocyanin-Molekül als solchem angehöre, wurde neuerdings Dhéré<sup>55</sup>) veranlasst, für eine Reihe hämocyaninhaltiger Blutarten (von Mollusken und Crustaccen herrührend) den Kupfergehalt und das Aufnahmsvermögen für Sauerstoff genau festzustellen. Es fanden sich in 100 ccm Blut

von	Helix pomatia	6,5—12,5		Kupfer
,,	Octopus vulgaris	18,0-23,5	,,	**
"	Cancer pagurus	3,5-13,5	,,	,,
,,	Palinurus vulgaris	7.5 - 11.0	•	**
"	Homarus vulgaris	9,5—10,5	,,	,,
**	Astacus fluviatilis	4,0— 8,0	,,	,,

Die Schwankungen des Kupfergehaltes schienen derjenigen des Hämocyaningehaltes, soweit sich der letztere nach der Intensität der Blaufärbung abschätzen liess, parallel zu gehen; doch stellt der Autor genaue auf diesen Gegenstand bezügliche spektrophotometrische Bestimmungen in Aussicht.

Einige Parallelbestimmungen des Kupfers und des absorbierten Sauerstoffs ergaben in 100 ccm Blut:

	Kupfer	Sauerstoff	
Schnecke	6,5 mg	1,45 ccm	
••	11,5 ,,	2,2 ,,	
Hummer	9,5 ,,	3,0 ,,	
,,	10,5 ,,	3,1 "	
$\mathbf{Krebs}$	8,0 ,,	2,4 ,,	

 $Henzc^{58}$ ) fand bei der Gasanalyse des Cephalopodenblutes in 100 ccm desselben  $8,11-8,74^{\circ}/_{0}$  Kohlensäure,  $3,09-3,70^{\circ}/_{0}$  Sauerstoff und  $1,92-3,58^{\circ}/_{0}$  Stickstoff. Unter der Annahme eines Hämocyaningehaltes von etwa  $9^{\circ}/_{0}$ , berechnet er, dass 1 g Hämocyanin ctwa 0,4 ccm Sauerstoff zu binden vermöge. Sein Sauerstoffbindungsvermögen wäre demnach etwa viermal geringer als dasjenige des Hämoglobins.

Wie schon oben erwähnt, muss es einstweilen als durchaus fraglich erscheinen, ob die bei verschiedenen Tieren gefundenen kupferhaltigen Eiweisskörper, die man mit dem Namen Hämocyanin bezeichnet, als identisch angesehen werden können. Cuénot giebt der Meinung Ausdruck, dies sei durchaus nicht der Fall. Es gebe vielmehr eine ganze Reihe von Hämocyaninen von wechselndem Kupfergehalt und dementsprechend wechselnder Färbungsintensität und verschiedenem Sauer-

stoff-Absorptionsvermögen, ebenso wie es bei den Wirbellosen verschiedene Hämoglobine von variierendem respiratorischen Werte und Färbungsgrade gebe. Diese Annahme scheint jedoch einer festen experimentellen Basis zu entbehren. Zu ihrer Prüfung bedürfte es in jedem einzelnen Falle des Nachweises, dass es sich um eine einheitliche Substanz, nicht aber um ein Gemenge eines gefärbten mit anderen ungefärbten Eiweisskörpern handle; es ist klar, dass die Menge des zur Verfügung stehenden Materials einen solchen Nachweis nur in den wenigsten Fällen gestatten wird.

Dagegen wäre es wünschenswert und praktisch durchführbar, aus einem grösseren Quantum Cephalopodenblutes das Hämocyanin nach dem Verfahren Henze's zu isolieren und, ähnlich wie dies für das Hämoglobin geschehen ist, das Sauerstoffbindungsvermögen des gereinigten Eiweisskörpers mit Hilfe exakter gasometrischer Methoden festzustellen. Der Vergleich der gefundenen Zahlen mit dem Kupfergehalte der Präparate würde ein Urtheil darüber gestatten, ob und inwieweit man berechtigt ist, das kupferhaltige Hämocyanin dem eisenhaltigen Hämocyanin

globin an die Seite zu stellen.

3. Hämoglobin. Während sich das Hämoglobin, wie wir gesehen Vorkommen haben, bei den Würmern weit verbreitet findet, begegnen wir diesem Farbstoffe innerhalb des Tierkreises der Mollusken nur in ganz vereinzelten Fällen. Es scheint bisher nur im Blute der Lungenschnecke Planorbis corneus, sowie bei einigen Muscheln\*) gefunden worden zu sein.

Im Blute von Planorbis findet sich das Hämoglobin im Plasma gelöst, nicht aber an zellige Elemente gebunden [vergl. Bronn 11)]. Der Eisengehalt des Planorbis-Blutes war schon Erman 1) im Anfange des vorigen Jahrhunderts aufgefallen; der Hämoglobingehalt desselben wurde von Lankaster 13, 14) festgestellt; dieser Autor wies auch darauf hin, dass das Blut von Planorbis, im Gegensatz zu demjenigen anderer Gastropoden, befähigt sei, Guajaklösung zu bläuen. Sorby 21) bezweifelte die Identität des Farbstoffes mit dem Hämoglobin der Wirbeltiere, da er beobachtet zu haben meinte, dass die Streifen des Absorptionsspektrums dem blauen Ende etwas näher gerückt seien und dass beim Erwärmen die Zersetzung des Farbstoffes früher (bei 45-49°) erfolge, als dies beim Wirbeltierhämoglobin der Fall ist. Nach Krukenberg 25, 27) gerinnt dagegen die Hämolymphe von Planorbis erst bei 600 und ist das Spektrum mit demjenigen des gewöhnlichen Hämoglobins identisch; auch gelang es Mays daraus die charakteristischen Häminkrystalle zu erhalten. Mac Munn 31) sprach sich im gleichen Sinne aus. Die Hämolymphe von Planorbis giebt beim Einleiten von Kohlensäure, sowie auch bei Sättigung mit Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat einen Niederschlag. Essigsäure bewirkt Braunfärbung, jedoch keine Fällung.

Während das Hämoglobin bei Ptanorbis im Blutplasma gelöst vorkommt, findet es sich bei den vorerwähnten Muscheln an Blutzellen gebunden (*Cuénot* <sup>35</sup>). Oeffnet man eine Arca tetragona gewaltsam, so sieht man im Mantel eine Ansammlung roten Blutes, das aus den

<sup>\*)</sup> Hämoglobin wurde bei folgenden Muscheln angetroffen: Arca tetragona und trapezia, Solen legumen, Poromya granulata, Tellina planata, Capsa fragilis, Cardita aculeata, Pectunculus glycimeris [Griesbach 36), Cuénot 40), Griffiths 52)].

kontrahierten Sinus des Fusses stammt. Durch Anstechen kann das Blut gewonnen werden; beim Stehen setzen sich die roten und weissen Blutzellen am Boden des Gefässes ab, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Die roten Blutzellen sind ovoide, im Profil betrachtet, scheibenförmige Körperchen, deren Zahl diejenige der Amöbocyten bedeutend übertrifft.

Biologische Bedeutung

Die Frage, welchen physiologischen Momenten die genannten Arten ihre bevorzugte Stellung verdanken, lässt sich gegenwärtig noch nicht Cuénot vermutet, Planorbis bedürfe des Hämoglobins, da dieser Gastropode auf eine vollständige Ausnützung des im Wasser stagnierender Tümpel enthaltenen Sauerstoffs angewiesen sei. Bemerkenswerterweise findet sich bei verschiedenen Gastropoden, in deren Blut das Hämoglobin fehlt, dieser Farbstoff in den Muckelfasern des Pharynx; so bei Limnaeus und Paludina (Lankaster 15). Cuénot nimmt an. das Hämatin finde sich bei den Schnecken in Form eines "Gallenfarbstoffes" in der Leber angehäuft und könne unter Umständen, an einen Eiweisskörper gekettet, in Form von Hämoglobin der Respiration dienstbar gemacht werden.

Auffallenderweise finden sich bei nahen Verwandten der hämoglobinführenden Muscheln nur weisse Blutzellen, so bei Arca Noë\*), Arca barbata und bei Solen ensis. Cuénot weist darauf hin, dass die Individuen der hämoglobinführenden Arca tetragona dicht aneinander gedrängt leben und überdies durch starke Byssusfäden daran gehindert sind, ihre Scholen weit zu öffnen. Die Erneuerung des zur Atmung erforderlichen Wassers gestaltet sich infolgedessen für diese Tiere viel schwieriger als für die immer isoliert lebenden Individuen von Arca Noë und Arca barbata, die imstande sind, ihre Schalen weit klaffen zu lassen. Der genannte Autor schlägt vor, den Versuch zu machen, junge Exemplare von Arca tetragona unter günstige respiratorische Bedingungen zu bringen. Vielleicht könne es auf diese Art gelingen, die roten Blutzellen zum Verschwinden zu bringen.

Hämorhodin

Anschliessend sei darauf hingewiesen, dass man fehlgehen würde, wenn man jede Rotfärbung im Molluskenblute für Hämoglobin ansehen Cuénot 84) untersuchte das dem Herzen entnommene rosenrote Blut des Seehasen, Aplysia depilans, und fand darin einen von Hämoglobin verschiedenen, durch Sauerstoffabsorption nicht veränderlichen, zwischen 58-70° koagulierenden, durch Diffusion unvollständig fällbaren gefärbten Eiweisskörper, den er "Hämorhodin" nennt. Da Aplysia denilans an gewissen Küstenteilen des atlantischen Oceans in sehr grosser Menge vorkommt, dürfte sich eine nähere Untersuchung dieser Substanz nicht allzu schwierig gestalten. Dabei wäre zu beachten, dass das Blut einer anderen Scehasenart (Aplysia punctata) kein Hämorhodin enthält.

Achrogiobine

4. Farblose respiratorische Globuline. Griffiths 45, 47, 48, 49) isolierte aus dem ungefärbten Blute einer Reihe von Mollusken globulinartige Eiweisssubstanzen, die Sauerstoff in sich aufzunehmen vermögen und, ähnlich wie das Hämoglobin, in zwei Modifikationen, einer oxydierten und einer reduzierten existieren dürften. Es erscheint nicht unplausibel,

<sup>\*)</sup> Griesbach fand auch bei Arca Noë rote Blutzellen, während Cuenot (0) dieselben vermisst.

dass diesen Eiweisskörpern im Organismus der betreffenden Mollusken eine ähnliche Rolle zufalle, wie sie das Hämoglobin bei höheren Tieren spielt. Griffiths bezeichnet daher diese Substanzen als respiratorische Globuline, "Achroglobine". Diese Beobachtungen sind insofern instruktiv, als sie lehren, dass die respiratorische Funktion des Blutes nicht notwendig an auffallend gefärbte Eiweisssubstanzen, wie es das Hämocyanin, Chlorocruorin, Hämoglobin und andere ähnliche Verbindungen sind, geknüpft zu sein braucht.

Griffiths isolierte dergleichen Substanzen aus dem Blute der Steckmuschel (Pinna squamosa), der Sternschnecke (Doris), der Napf-

schnecke (Patella) und der Käferschnecke (Chiton).

Zur Darstellung ging der genannte Autor so vor, dass er das Darstellung frisch aufgefangene Blut mit Alkohol fällte, wobei gelbe Lipochrome in Lösung blieben. Der Niederschlag wurde in verdünnter Magnesiumsulfatlösung aufgenommen, die Lösung durch Sättigung mit Magnesiumsulfat gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit einer gesättigten Lösung desselben Salzes gewaschen, sodann in Wasser gelöst, die Lösung durch Erwärmen auf 56° von den bei dieser Temperatur kongulierenden Eiweisssubstanzen befreit, und das von den Eiweissgerinnseln abgetrennte Filtrat mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde erst bei 60°, dann im Vakuum getrocknet.

Das aus dem Blute der Steckmuschel erhältene Präparat ("Pinnaglobin") ergab folgende Analysenwerte:

C 55,07 ° 6 H 6,24 ", N 16,24 ", S 0,81 ", O 21,29 ", Mn 0,35 ", Manganhaltiges Pinnaglobin

Beachtenswerterweise enthält dieser Eiweisskörper eine nicht unerhebliche Menge Mangan. Der prozentische Gehalt desselben entspricht ungefähr dem Kupfergehalte des Hämocyanins und dem Eisengehalt mancher Hämoglobine; es liegt daher nahe, dem Mangan in diesem Falle eine ähnlich wichtige Stellung in Bezug auf die Sauerstoffbindung zuzuschreiben, wie sie dem Eisen im Hämoglobin und möglicherweise auch dem Kupfer im Hämocyanin zukommt.

Griffiths berechnete als empirische Formel für das

 $\begin{array}{lll} H\ddot{a}mocyanin & C_{867}H_{1863}N_{228}CuS_4O_{258} \\ Pinnaglobin & C_{729}H_{985}N_{188}MnS_4O_{210}. \end{array}$ 

Eine gewisse Analogie ergiebt sich aus dem Umstande, dass in beiden Fällen auf 1 Atom des Schwermetalles 4 Atome Schwefel kommen. Die Thatsache jedoch, dass die anderen, dem Pinnaglobin in ihrem Verhalten sehr ähnlichen respiratorischen Globuline kein Mangan enthalten, mahnt zur Vorsicht in der Beurteilung der physiologischen Bedeutung dieses Metalls. Man wird daher gut thun, sich hier vor Analogisierungen zu hüten, solange nicht durch eine grössere Beobachtungsreihe die Konstanz des Befundes festgestellt ist. Das Material für eine solche Nachprüfung, die auch auf die Spaltungsprodukte des Pinnaglobins Rücksicht zu nehmen hätte, wäre wohl nicht allzu schwer aufzutreiben, da die im Mittelmeer häufige, zum Zwecke der Byssusbereitung gesuchte Steckmuschel oft gewaltige Grössen (bis zu 2 Fuss) erreicht.

Aus den Analysen der Präparate der anderen Achroglobine berechnete Griffiths folgende empirische Formeln:

Die specifische Drehung wurde gefunden für das Globulin von:

Griffiths bestimmte ferner das Sauerstoffabsorptionsvermögen der Eiweisskörper. Es ergab sich, dass 100 gr bei 0° und einem Drucke von 760 mm folgende Mengen Sauerstoff zu binden vermögen:

Globulin von Pinna 162 ccm Sauerstoff
,, ,, Doris 125 ,, ,,
,, Chiton 120 ,, ,,
,, Patella 132 ,, ,,

Nach Hüfner<sup>4</sup>) (Arch. f. Anat. u. Physiol., 1894) vermögen 100 gr Hämoglobin aus dem Blute des Rindes 134 ccm Sauerstoff bei 0<sup>6</sup> und 760 mm Druck locker zu binden. Das Sauerstoffabsorptionsvermögen der besprochenen globulinartigen Substanzen wäre also in der That sehr beträchtlich und käme demjenigen des Hämoglobins nahe.

Diese Globuline scheinen auch, ähnlich wie das Hämoglobin, lockere, im Vakuum dissociierbare Verbindungen mit verschiedenen anderen Gasen einzugehen. So verbindet sich das Pinnaglobulin mit Methan und Acetylen zu einer grünen, mit Aethylen zu einer rötlichen Substanz; Stickoxyd und Kohlenoxyd geben dagegen keine Verbindungen.

Gewinnung des Blutes von Muscheln unterliegt nicht unerheblichen Schwierigkeiten. Man erhält es entweder durch Anstechen des sorgfältig freigelegten Herzens (Wagner³), Schmidt⁴), Voit¹⁰), oder aber einfacher
derart, dass man die Schalen des Tieres mit einer Messerklinge auseinanderbiegt, das anhaftende Wasser mit Hülfe von Fliesspapier entfernt und sodann eine Reihe von Einschnitten in die lamellenartigen
Respirationsorgane macht. Die ausfliessende wasserhelle Flüssigkeit
kann in untergehaltenen Gefässen aufgefangen werden (Witting³)). Nach
Cuénot³⁵) kann man zuweilen so vorgehen, dass man, wenn der Fuss
zusammengezogen ist, Anhäufungen des aus dem Fusse verdrängten

Blutes im Mantel aufsucht und durch Anstechen entleert.

Die technischen Schwierigkeiten der Blutgewinnung sind wohl dafür verantwortlich zu machen, dass unsere Kenntnisse in Bezug auf das Blut der Muscheln ausserordentlich mangelhafte sind. Es ist dies umsomehr zu bedauern, als sich dieses Blut den Körperflüssigkeiten anderer Tiere gegenüber durch gewisse auffallende, vom physiologisch-chemischen Standpunkte bemerkenswerte Eigentümlichkeiten auszeichnet.

Abscheidung C. Schmidt<sup>4</sup>) fand das aus dem Herzen der Teichmuschel (Anovon kohlensaurem Kalk donta) frisch entleerte Blut klar und farblos; dasselbe brauste angeblich
nicht auf Säurezusatz; blieb das Blut aber über Nacht stehen, so überzog es sich mit einem Krystallhäutchen aus kohlensaurem Kalk. Schmidt
deutete den Befund derart, dass er im Muschelblute die Existenz einer
an der Luft sich zersetzenden Kalkalbuminatverbindung annahm.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte C. Voit 10) beim Studium des Blutes der Perlmuschel. Das frische, alkalisch reagierende Blut brauste nicht auf Säurezusatz. Wurde das Blut aber abgedampft oder blieb dasselbe einige Zeit an der Luft stehen, so schieden sich bald Flöckchen ab und die Oberfläche überzog sich mit schillernden Häutchen, die aus trommelschlägelförmigen, in Essigsäure unter Aufbrausen löslichen Kryställchen von kohlensaurem Kalk bestanden. Die abgeschiedenen, in Essigsäure unlöslichen Flöckchen bestanden dagegen aus Eiweiss. langte gleichfalls zur Auffassung, dass das Blut der Muscheln eine Kalkei weiss verbindung enthalte: diese zerfalle unter Einwirkung der in der Luft enthaltenen Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kalk, wobei ein Teil des Eiweisskörpers, der vorher an das Calcium gebunden war, sich unlöslich abscheide; der grösste Teil desselben bleibe aber in Lösung. Voit vermutet, diese Kalkeiweissverbindung spiele eine wichtige Rolle bei der Schalenbildung, sie werde an der Oberfläche des Körpers ausgeschieden, zerfalle dabei in kohlensauren Kalk und Eiweiss, welches letztere das Baumaterial für die organischen Bestandteile der Schale liefere.

Witting <sup>9</sup>) giebt an, dass das stark alkalisch rengierende Blut der Malermuschel (Unio pictorum) beim Kochen nicht gerinnt; nach Abscheidung der vorbeschriebenen Häutchen koaguliere aber die alkalische Flüssigkeit beim Kochen. Es wäre erwünscht, wenn diese eigenartigen Verhältnisse einer Nachprüfung unterzogen würden; dabei wäre sorgfältig darauf zu achten, ob das frische Blut der Muscheln auch, wenn es neutralisiert worden ist, beim Kochen nicht gerinnt, ob also das Bluteiweiss bei der Abscheidung des kohlensauren Kalks thatsächlich aus einer durch Hitze nicht fällbaren in eine koagulable Modifikation übergeht oder ob die erwähnten Erscheinungen zum Teil von der wechselnden Alkalescenz des Blutes abhängig sind; bekanntlich steht ja eine stark alkalische Reaktion der Hitzekoagulation von Eiweisskörpern hindernd

im Wege.

Es wäre ferner genau festzustellen, ob denn die Angabe, dass das frische Blut auf Säurezusatz nicht braust, wirklich zutrifft. Man könnte daran denken, dass das Blut vielleicht von vornherein kohlensauren Kalk führt, der durch die Gegenwart von Kohlensäure in Lösung gehalten wird. Beim Stehen an der Luft könnte einerseits die Kohlensäure abdunsten und das Calciumkarbonat nunmehr ausfallen, während andererseits ganz unabhängig davon ein Eiweissgerinnsel durch Umwandlung einer fibrinogenartigen Substanz entsteht. Die vorerwähnte Beobachtung Witting's würde sich dann in der That leicht aus einer Alkalescenzänderung erklären lassen: Eine Lösung von saurem kohlensaurem Kalk reagiert bei Abwesenheit eines Ueberschusses von Kohlensäure infolge hydrolytischer Dissoccation thatsächlich alkalisch. Diese alkalische Reaktion könnte genügen, um die Hitzekoagulation des eiweissarmen Muschelblutes zu hindern. Das Entweichen der Kohlensäure, wobei das normale Calciumkarbonat unlöslich ausfällt, müsste eine effektive Abnahme der Blutalkalescenz zur Folge haben; so könnte der Schein erweckt werden, als ob ein Eiweisskörper aus einer unkoagulablen Modifikation in eine gerinnbare übergegangen sei. (Vergl. Abschnitt X, Kap. 3.(

Spontane Gerinnung

6. Gerinnung des Molluskenblutes. Ueber die Spontangerinnung des Molluskenblutes liegen sehr widersprechende Angaben vor. sah Schneckenblut innerhalb weniger Minuten gerinnen, wobei sich eine Scheidung in "Cruor" und "Serum" vollzog. Wagner3) beobachtete Gerinnungserscheinungen im Blute der Teichmuschel; es fiel ihm auf, dass die Blutkörperchen nicht, wie bei höheren Tieren, in einen Fibrinkuchen eingeschlossen, sondern vielmehr von den Fibrinfäden wie mit Angeln herangezogen werden. Voit 10) bemerkte keine Fibrinabscheidung im Blute der Perlmuschel. Nach P. Bert 12) gerinnt das Cephalopodenblut, wobei sich die Blutzellen mit wenig Fibrin zu einem weichen Gerinnsel vereinigen. L. Frédéricq 28) bezweifelt dagegen die Fibrinbildung im Cephalopodenblute; das Gerinnsel, dessen Bildung durch Zusatz von gesättigter Natriumchlorid- oder Magnesiumsulfatlösung zum Blute angeblich nicht gehindert wird, entstehe einfach derart, dass die zahlreichen farblosen Blutzellen lange Fortsätze aussenden und sich so aneinander kleben. Krukenberg 28) bemerkte im Blute von Cephalopoden und Gastropoden, die Bildung gallertiger Gerinnsel die sich bald wieder verflüssigten, zum Unterschiede vom Blute der Crustaceen, dessen Fibringerinnsel angeblich keiner Lösung unterliegen. Endlich leugnete Cućnot 35) neuerlich die Fibrinbildung im Cephalopodenblute gänzlich. Die positiven Angaben sind aber zu zahlreich und lauten zu bestimmt, als dass man an der Existenz einer Art von Fibrinogen im Molluskenblute wohl zweifeln könnte.

Kürzlich machte Courreur 54) die interessante Mitteilung, dass das Blut der Schnecken zur Zeit der Ueberwinterung seine Gerinnbarkeit einbüsst und zwar nicht etwa infolge Anwesenheit irgend welcher gerinnungshemmender Substanzen\*), sondern infolge des Fehlens von Fibrinogen.

Zusammen-

7. Quantitative Zusammensetzung des Molluskenblutes. Die quansetzung des titative Zusammensetzung des Molluskenblutes schwankt, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung zu ersehen ist, innerhalb weiter Grenzen. Es fanden sich in 100 Teilen Blut von:

	Anodonta (C. Schmidt <sup>4</sup> )	Perlmuschel (C. Voit <sup>10</sup> )		Sepia (P. Bert 13)	Octopus (Schlossberger <sup>8</sup> )
Wasser feste	991,46	996,89	800,0	891	874
Bestandteile Eiweiss	8,54 5,65	3,11	200,0	109 31	126
Andere organ. Bestandteile Anorganische		} 1,22	} 164,4		} 104
Salze		1,89	35,6		22

<sup>\*)</sup> Nach Camus 56) vermag das Schneckenblut, extra Corpus mit Wirbeltierblut gemengt, die Gerinnung desselben nicht zu hemmen, wohl aber macht die intravenöse Injektion einiger Kubikcentimeter Schneckenblut bei Hunden oder Kaninchen das Blut derselben ungerinnbar.

	Oetopus (L. Frédéricq 28)	Helix (Harless 6)	marine La- mellibranchier (Griffiths 41)	Murex, Loligo (Griffiths 41)	Chiton, Patella (Griffiths 41)
Wasser	867,55	909,8	982,5 983,5	861,5—885,5	899,7—905,7
feste Bestandteile	132,43	90,1	17,5— 16,5		
Eiweiss Andere organ.	91,63	80,4	6,5— 7,6	062 .1061	78,2— 83,2
Bestandteile Anorganische	11,09 29,73	9,7	j	90,2-100,4	10,2- 00,-
Salze	29,73	) "	9,2 19,0	18,2- 32,0	16,0— 17,0

Das Blut der Süsswassermuscheln scheint also ausserordentlich arm, das Blut der Cephalopoden\*) dagegen sehr reich an organischen Bestandteilen zu sein.

Weiter mögen von Griffiths 37, 46, 41) ausgeführte Blutaschenana-Blutaschen lysen hier Platz finden, die sich einerseits auf das kupferhaltige Blut verschiedener hämocyaninführender Mollusken, andererseits auf das manganhaltige Blut von Pinna squamosa beziehen. fanden sich in 100 Teilen Blutasche von:

	verschiedenen Mollusken	Pinna squamosa	Lamellibranchier (Mya, Solen, Pecten, Lima)
CuO	0,21-0,24 Teile	Spuren	Spuren
MnO,		0,19 <b>Teil</b> e	<b>'</b> —
Fe <sub>2</sub> (), *)	Spuren	·	Spuren 0,20
CaO	2,31— 3,72	3,70	3,46-3,70
MgO	1,51— 1,86	1,83	1,79-1,86
K,O	4,80 - 4,92	4,86	4,87 4,90
Na,O	43,90-45,40	44,02	44,03-44,20
P,Ö,	4,53 - 4,90	4,79	4,76— 4,89
SO,	2,66— 2,83	2,73	2,73— 2,80
MgO K,O Na,O P,O, SO, Cl	37,55—38,16	37,88	37,96—38,09
		100,00	

Der Kupfergehalt des Molluskenblutes scheint ein sehr kon-Kupfergehalt stanter zu sein; mit Ausnahme der manganführenden Pinna squamosa, die nur Spuren von Kupfer enthält, fand sich in der Blutasche der hämocyaninführenden Mollusken und Crustaceen stets ein ansehnlicher Kupfergehalt.

Die Provenienz dieses Kupfers schien zunächst rätselhaft: ältere Forscher glaubten, es stamme von den kupferhaltigen Beschlägen der Schiffsböden, eine Annahme, die von Harless 6) durch den Hinweis widerlegt wurde, dass auch jene Cephalopoden kupferhaltiges Blut führen, die Gegenden entstammen, welche kaum je von Schiffen besucht werden. Die Frage erledigt sich in einfacher Weise durch den von Wicke (vergl. Bronn 11) geführten Nachweis, dass zahlreiche Pflanzen in Asche nicht unbeträchtliche Kupfermengen (0,03-0,09%) enthalten.

Bemerkenswerterweise fand Bibra die Eier eines Cephalopoden (Eledone) kupferhaltig (Harless 6).

\*) Griffiths fand in 1000 Teilen Blut von Anodonta 1000, von Gastropoden 10,6-18,0, von Cephalopoden 28,5-30,1 Teile Salz.

<sup>\*)</sup> Boussignault 16) fand in dem durch Anstechen des Herzens zahlreicher Individuen gesammelten Blute von Limax nur minimale Eisenmengen (in 100 g Blut 0.00069 g Eisen). Der Vergleich des Blutes mit der Muskulatur der Schnecken ergab, dass jenes nur etwa doppelt so viel Eisen enthält wie diese, während der Eisengehalt im Ochsenblute 10mal grösser ist als im Ochsenfleisch.

Von dem osmotischen Drucke des Molluskenblutes, der demjenigen des umgebenden Wassers nahesteht, soll später die Rede sein (vergl. Botazzi<sup>51</sup>).

### Litteratur.

1) Erman, Wahrnehmungen über das Blut der Mollusken. Abhandl, der k. Akad. der Wiss., Berlin 1816-1817, p. 199-218.

2) G. Carus, Von den äusseren Lebensbedingungen der weiss- und kaltblütigen Tiere. Leipzig 1824, p. 85 (citiert nach Krukenberg, vergl. St., 2. Reihe, 1. Abtlg., p. 121).

- 3) R. Wagner, Zur Demonstration geeignetes Experiment der sichtbaren Gerinnung des Faserstoffes bei Anodonta. Leipzig 1838 (citiert nach Krukenberg, Stud., 2. Reihe, 1. Abtlg., p, 121).
- 4) C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Tiere; 1845 (citiert nach C. Voit s. u.).
- 5) Lebert und Robin, Kurze Notiz über allgemeine vergl. Anatomie niederer Tiere. Müller's Archiv 1846, p. 122.
- 6) Harless, Ueber das blaue Blut einiger wirbelloser Tiere und dessen Kupfergehalt. Müller's Archiv 1847, p. 148-156.
- 7) Lehmann, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 2. Autl., 1853, Bd. 2, p. 221.
- 8) Schlossberger, Ueber das Blut der Cephalopoden. Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 102, 1857, p. 86-91.
- 9) E. Witting, Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken. Zeitschr. für prakt.
- Chemie, Bd. 73, 1858, p. 121—132.

  10) C. Voit, Anhaltspunkte für die Physiologie der Perlmuschel. 4. Ueber Blut und Parenchymsaft. Zeitschr. für wiss. Zool., Bd. 10, 1860, p. 488.
- 11) Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreiches. Malacozoa, Bd. 3, 1862, pp. 419, 762, 972-973, 976-979, 1205, 1208.
- 12) P. Bert, Mémoire sur la physiologie de la Seiche. Mém. de la Soc. des Sciences de Bordeaux, Bd. 5, 1867, p. 120-122.
- 13) Ray Lankaster, Preliminary notice of some observations with the spectroscope on animal substances. Journ. of Anat. and Physiol., Bd. 2, 1867, p. 114-116.
- 14) Abstract of a report on the spectroscopic examination of certain animal substances. Bd. 3, 1870, p. 119-129.
- 15) Ueber das Vorkommen von Hämoglobin in den Muskeln der Mollusken und die Verbreitung desselben in den lebenden Organismen. Pflüger's Archiv, Bd. 4, 1871, p. 315-320.
- 16) Boussignault, Recherches du fer dans le sang d'un animal invertébré. Compt. rend., Bd. 75, 1872, p. 173.
- 17) Ray Lankaster, A contribution to the knowledge of Haemoglobin. Proc. Roy. Soc., Bd. 21, 1872, p. 71-81.
- 18) Rabuteau et Papillon. Observations sur quelques liquides de l'organisme des Poissons, des Crustacés et des Cephalopodes. Comptes rendus, Bd. 77, 1873, p. 135-138.
- 19) Siegert, Bericht der naturwiss. Gesellsch. Chemnitz, 4, 1873, p. 69 (citiert nach Zool. Record 1874).
- 20) Gorup u. Besanez, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Braunschweig 1874.
- 21) H. C. Sorby, On the Evolution of Haemoglobin. Quart, Journ. microsc, Science, Bd. 16, 1876, p. 77-85.
- 22) L. Frédéricq, Sur l'organisation et la physiologie du poulpe. Bull. de l'Acad. roy. de Belg., 2. Série, Bd. 46, 1878.
- 23) Recherches sur la physiologie du Poulpe commun (Octopus vulg.). Arch. de zool. expérim. Bd. 7, 1878, p. 535-583.
- 24) Sur l'hémocyanine, substance nouvelle du sang de Poulpe. Comptes rendus, Bd. 87, 1878, p. 996—998.
- 25) Krukenberg, Vergleichend physiologische Beiträge zur Kenntnis der Respirationsvorgänge bei wirbellosen Tieren. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abtlg., 1880, p. 66-78.
  26) — Zur Kenntnis des Hämocyanins und seiner Verbreitung im Tierreiche. Centralbl.
- f. d. med. Wiss. 1880, p. 417-418.
- 27) Ueber die Hydrophilus-Lymphe und die Hämolymphe von Planorbis, Lymnaeus und Paludina. Verh. des naturhistor.-med. Vereins Heidelberg, N. F., Bd. 3, 1881 p. 79-88.

- 28) Zur vergleichenden Physiologie der Lymphe. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abtlg., 1882, p. 87-138.
- 29) Schiemenz, Ueber die Wasseraufnahme bei Lamellibranchiaten und Gastropoden. Mitteilungen der zool. Station Neapel, Bd. 5, 1884, p. 509-543.

30) C. Claus, Lehrbuch der Zoologie, 3. Aufl., 1885, p. 519, 533, 541.
31) C. A. Mac Munn, On the chromatology of the blood of some invertebrates. Quart. Tourn, of microsc, Science 1886, 32) Halliburton, On the blood of Decapod Crustacea, Journ. of Physiol. 6, p. 300.

- 33) Vost u. Yung, Lehrbuch der vergl. Anatomie 1888, p. 755-757, 808, 879.
  34) L. Cuénot, Le sang et la glande lymphatique des Aplysies. Comptes rendus, Bd. 110, 1890, p. 724-725.
- 25) Études sur le sang et les glandes lymphatiques. Arch. de Zool. expérim.,
   2. Série, Bd. 9, 1891, p. 13—90.
- 36) W. Griesbach, Ueber das Blut acephaler Mollusken. Verh. der Ges. Deutscher Naturforscher u. Aerzte, 63, 1891, p. 131—133.
  37) Griffiths, On the blood of the Invertebrata. Proc. roy. soc. of Edinburgh, Bd. 18,
- 1890-1891, p. 288-294.
- 38) L. Frédéricq, Sur la conservation de l'hémocyanine. Arch. Zool., cap. 9, 1891, p. 124.
  39) Griffiths, Sur la composition de la hémocyanine. Comptes rendus, Bd. 114, 1892, p. 496.
- 40) L. Cuenot, Remarques sur le sang des Arches. Arch. 2001., 10, 1892, Note, p. 16.
- 41) Griffiths, On the blood of the Invertebrata. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 19, 1892, p. 127-130.
- 42) Physiology of the Invertebrata. London, 1892, p. 141-145, 167-170, 177-180.
- 43) F. Heim, Sur la matière colorante bleue du sang des Crustacés. Comptes rendus, Bd. 114, 1892, p. 771.

44) L. Frédéricq, Sur l'hémocyanine. Comptes rendus, Bd. 115, 1892, p. 61.

- 45) Griffiths, Sur la composition de la pinnaglobine, une nouvelle globuline. Comptes rendus, Bd. 114, 1892, p. 840-842.
- 46) L. Cuénot, La valeur respiratoire de l'hémocyanine. Comptes Rendus, Bd. 115, 1892, p. 127-129.
- 47) Griffiths, Sur une globuline incolore, qui possede une fonction respiratoire. Comptes rendus, Bd. 115, 1892, p. 259.
- 48) Sur une globuline respiratoire, contenue dans le sang des Chitons. Comptes rendus, Bd. 115, 1892, p. 474-475.
- 49) Sur la ô-achroglobine, globuline respiratoire contenue dans le sang de quelques Mollusques. Comptes rendus, Bd. 116, 1893, p. 1206-1207.
- 50) Fh. Knoll, Ueber die Blutkörperchen bei wirbellosen Tieren. Sitzungsber. d. Akademie Wien, 3. Abtlg. 1893, 102, p. 440-478.
- 51) Botazzi, La pression osmotique du sang des animaux marins. Arch. de Biologie 28, 1897, p. 61-66.
- 52) Griffiths, Respiratory Proteids. London 1897, p. 29-36, 50-67, 71-73.

53) Hertwig, Lehrbuch der Zoologie 1900, 3. Aufl., p. 324 u. 331.

- 54) E. Couvreur, Note sur le sang de l'escargot. Comptes rendus soc. biol., 52, 1900, p. 395-396.
- 55) Ch. Dhéré, Le cuivre hématique et la capacité respiratoire de l'hémocyanine. Ibidem, p. 458.
- 56) L. Camus, Le sang d'escargot et la coagulation. Ibidem, p. 493. Vergl. auch: Contribution à l'étude de la coagulation. Cinquantenaire de la Société de Biologie. Volume jubilaire, Paris 1899.
- 57) C. Phisalix, Observation sur la sang de l'escargot (Helix pomatia). Réduction de l'hémocyanine. Ibidem, p. 729.
- 58) M. Henze, Zur Kenntnis des Hämocyanins. Zeitschr. für physiol. Chemie, 33, 1901. p. 370.

### IV. Das Blut der Crustaceen.

Gefässsystem

1. Bei den am höchsten organisierten Crustaceen, den Dekader

Dekapoden poden, findet sich, der weitgehenden Lokalisation der Atmuug entsprechend, ein nahezu geschlossenes Blutgefässsystem (vgl. Hertwig<sup>43</sup>). Das Herz verteilt mit Hülfe reich verästelter Arterien das Blut an die verschiedenen Körperbezirke. Den Verästelungen der Arterien schliessen sich Kapillarnetze an. Das venös gewordene Blut gelangt in einen Venensinus an der Basis der Kiemen, durchströmt diese Organe und wird darin mit neuem Sauerstoff versehen. Aus den Kiemenvenen strömt das arterielle Blut in den Perikardialsinus und

gelangt von diesem aus wieder ins Herz zurück.

Blutgewinnung Zum Zwecke der Blutgewinnung empfahl Wharton Jones!) bei Crustaceen so vorzugehen, dass man die Beine abschneidet und das hervorträufelnde Blut sammelt. Pouchet!) beobachtete, dass, wenn eine Languste ein Bein aus irgend einer Veranlassung spontan abwirft, es zu keiner Blutung kommt. Vermutlich werden die Lumina der durchrissenen Gefässe durch Muskelkontraktion zusammengedrückt. Wird dagegen bei einer Languste das vorletzte Glied einer Extremität in seiner Mitte quer durchschnitten, so fliesst das Blut Tropfen für Tropfen ab; es gelingt so bei Exemplaren von ca. 30 cm Körperlänge 9—11 ccm Blut zu erhalten; dann sistiert die Blutung. Werden die Tiere nunmehr ins Wasser zurückgebracht, so macht es nicht den Eindruck, als ob sie Schaden gelitten hätten.

Witting<sup>5</sup>) verfuhr bei Krebsen derart, dass er von oben her in der Weiche zwischen dem Cephalothorax und dem rückwärtigen Teile des Panzers mit einer scharfen Lancette einen Einstich machte, die Wunde nach unten drehte und den sogleich auslaufenden, wasserhellen Saft ohne Anwendung jeglichen Druckes in ein untergestelltes Gefäss

auffing.

Ein sehr geeignetes Objekt zum Studium der Chemie des Crustaceenblutes scheint der grosse Mollukkenkrebs Limulus (aus der Ordnung der Schwertschwänze, Xiphosuren) zu sein, über dessen Stellung in der Tierreihe und Zugehörigkeit zu den Crustaceen sich allerdings die Zoologen nicht einig sind. In chemischer Hinsicht scheint das Blut dieser Tiere von demjenigen der dekapoden Crustaceen nicht wesentlich verschieden zu sein. Grosse Exemplare von Limulus erreichen die Länge von mehreren Fuss. Der Molukkenkrebs findet sich in warmen Meeren; u. a. ist er in den südlichen Teilen der atlantischen Küste Nordamerikas häufig und bietet infolgedessen den amerikanischen Physiologen ein willkommenes und für viele Zwecke jedenfalls sehr brauchbares Studienobjekt. Man erhält nach Genth3) das blaue Blut dieses Tieres in einfacher Weise, indem man auf dem Rücken einen Einschnitt zwischen dem vorderen und rückwärtigen Teile des Panzers macht. Ist das betreffende Exemplar vor der Eierablage eingefangen worden, so gelingt es, wenn es sich um ein ausgewachsenes Individuum handelt, angeblich leicht mehrere Pfunde Blut zu erhalten. Tiere von der gleichen Grösse lieferten einige Monate später Blutmengen von höchstens Gotsch und Laws 24) erhielten von 20 Exemplaren eine Ausbeute von ungefähr 2 Litern Blut. Nach Halliburton 35) gelingt es

auch bei Hummern leicht durch Einschneiden des weichen Integumentes zwischen den Abdominalsegmenten an der Bauchseite, sowie auch durch Incisionen in die Scheeren erhebliche Blutmengen zu erhalten; ein grosser Hummer liefert in der Regel 1/4 Liter Blut.

2. Die zelligen Elemente des Blutes. Die Blutkörperchen der Blutkörperchen der Crustaceen wurden bereits im Jahre 1770 von Hewson<sup>2</sup>) beschrieben. Dekapoden Es handelt sich im allgemeinen um farblose amöboide Zellen, die sich in gerinnendem Blute (s. u.) bald zu Klumpen anhäufen, indem sie sich gegenseitig mit Hülfe ausserorordentlich langer Fortsätze festhalten\*). Hardy 34) unterscheidet im Blute von Astacus zwei Arten amöboider Zellen, die beide eher den weissen als den roten Blutkörperchen der Wirbeltiere entsprechen: Einerseits finden sich eosinophile Zellen, deren Protoplasma von zahlreichen, ausserordentlich grossen, stark lichtbrechenden Körnchen durchsetzt ist; andererseits kommen Zellen vor, die durch ihre ungewöhnliche Empfindlichkeit ausgezeichnet sind; sie platzen bei Berührung mit einem Fremdkörper, z. B. Glas. Hardy nennt diese Zellen "explosive Corpuscles". Das Blut des Flusskrebses enthält etwa 280 Zellen im Cubikmillimeter, eine im Vergleiche mit dem Wirbeltierblute sehr kleine Menge. Die explosiven Zellen übertreffen die

eosinophilen Zellen an Menge etwa um das Dreifache.

Bei niedrig organisierten Crustaceen scheinen die Verhältnisse Blutzellen anders zu liegen. So fand sich bei den zu den Phyllopoden geder Daphniden u. ihre
hörigen Daphniden (Wasserflöhen) entsprechend dem archäischen Rolle beim Charakter dieser Tiere keine Spur einer Differenzierung in zwei Typen; es kommt vielmehr nur eine Art amöboider Zellen vor. Die Durchsichtigkeit des Körpers der Daphniden gestattet es, am lebenden, intakten Tiere die Bewegungen der Blutzellen genau zu verfolgen. Hardy fiel die hochgradige Klebrigkeit dieser Blutkörperchen auf, die grossen individuellen Schwankungen unterworfen scheint und zuweilen so beträchtlich wird, dass die Mehrzahl der Blutkörperchen an der Gefässwand haften bleibt und nur eine Minderzahl zirkuliert. Werden die Tiere gereizt, so kommt es leicht zu einem reichlichen Zerfall der Blutzellen. Ein leichter lokaler Reiz genügt, um eine Anzahl Blutkörperchen in der Nachbarschaft der gereizten Stelle zu fixieren.

Hardy machte einige bemerkenswerte Beobachtungen über die Rolle, welche den Blutzellen bei den Verdauungsvorgängen zufällt. Eidotter wurde mit Wasser emulgiert und mit Hilfe einer Pipette auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Gefässes gebracht, in dem sich Daphnien befanden. Meist hielten sich die Daphnien im klaren Wasser auf; häufig senkten sie sich aber für kurze Zeit in die Emulsion hinab. Die mikroskopische Untersuchung ergab bald eine Anhäufung von Fett im Darmepithel und nach 10 bis 12 Stunden fanden sich alle Blutzellen von Fetttröpfehen erfüllt. Wurde Karmin dem Eidotter beigemengt, so passierte auch dieses die Darmwand und erschien dann in den kreisenden Blutzellen.

<sup>\*)</sup> Ueber die Chemie der Blutzellen der Crustaceen ist so gut wie nichts bekannt. Nach Heim<sup>33</sup>) geben sie, mit Kochsalzlösung extrahiert, eine globulinartige, durch Wasserzusatz fällbare Substanz ab, sie enthalten ferner eine leeithinartige Verbindung.

Bei den Daphnien findet man ferner regelmässig zur Zeit der Eiablage, wofern es sich um gut genährte Individuen handelt, eine Anhäufung von Fett in den Blutzellen. Die grossen Sommereier enthalten reichlich Fett und ihre Produktion erfordert eine lebhafte fettbildende Thätigkeit seitens des Tieres. Die Rolle des Fetttransportes kommt auch hier den Blutzellen zu.

Bekanntlich ist die allgemein-physiologisch wichtige Frage, in welcher Form das Fett der Nahrung den Darm passiert, noch keineswegs erledigt. Insbesondere sind die Meinungen darüber geteilt, ob die emulgierten Fetttröpfehen grösstenteils als solche durch die Darmwand wandern, oder ob das Fett vor der Resorption ganz oder zum Teile eine Spaltung im Glycerin und fettsaure Salze (Seifen) erfährt, um aus den Komponenten, nachdem diese die Darmwand passiert haben, durch Synthese neu zu entstehen (vergl. die Arbeiten von Pflüger, Munk, Henriques und Hansen, Hofbauer u. a.). Aus den vorerwähnten Untersuchungen Hardy's scheint hervorzugehen, dass die Daphnien ein ausgezeichnetes Material für das Studium dieser Frage bilden dürften, da die Durchsichtigkeit dieser Tiere es gestattet, Vorgänge, die sonst aus einer Reihe von Präparaten mühsam rekonstruiert werden müssen, direkt und in ihrer Kontinuität am lebenden Tiere mit Hülfe des Mikroskops zu verfolgen.

Vorkommen

3. Hämocyanin. Die Gegenwart eines blauen Farbstoffes im Blute der Crustaceen ist seit langer Zeit bekannt. Wharton Jones 1) erwähnte die blaue Farbe des Krabbenblutes, Genth<sup>3</sup>) diejenige des Blutes von Limulus; letzterer konstatierte bereits, dass die Farbe an einen kupferhaltigen Eiweisskörper gebunden sei. Hacckel4) beschrieb im Jahre 1857 den Farbenwechsel des Blutes von Homola Cuvieri; er sah das beim Austritte aus dem lebenden Tiere ganz farblose Blut innerhalb weniger Stunden allmählich grau und schliesslich intensiv schwarz\*) werden, während das hellbläuliche Blut eines Hummers allmählich dunkelviolett erschien. Jolyet und Regnard<sup>9</sup>) fiel es auf, dass sich im Blute mancher Crustaceen neben dem blauen auch noch ein rötlicher Farbstoff (s. u.) Wurde Krabbenblut mit Luft geschüttelt, so erschien es schön blau im auffallenden, bräunlich im durchfallenden Lichte; im Vacuum, sowie auch nach Zusatz von Natriumbisulfit erfolgte Entfärbung und nunmehr trat eine hellrosenrote Färbung hervor. Nach Krukenberg<sup>17</sup>) finden sich beide Pigmente, das rote und blaue, bei den meisten höheren Crustaceen, allerdings, wie es scheint, in sehr wechselnden Mengenverhältnissen; während sich das Blut von Homarus, Maja, Portunus u.a. beim Schütteln mit Sauerstoff blau oder blaugrün färbt, bleibt dasjenige

<sup>\*)</sup> Das Hämocyanin darf nicht mit "Melanin" verwechselt werden. Lässt man Crustaceenblut stehen, so erfolgt, namentlich schnell bei Sommertemperatur, die Absetzung eines Zersetzungsproduktes in Form schwarzer Körnchen ("Melanin"). Diese sind unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in heissen Mineralsäuren. Heim³³) nimmt an, dass die Bildung dieses Produktes, die durch Zusatz von Salol, Thymol und dergl. nicht gehindert wird, auf die Einwirkung tryptischer Fermente auf Eiweisssubstanzen zu beziehen sei. Vermutlich handelt es sich aber dabei um Umwandlungsprodukte aromatischer Substanzen, die unter der Einwirkung eines oxydativen Fermentes entstehen. Verf. vermochte die Gegenwart einer Tyrosinase im Blute des Flusskrebses nachzuweisen. (Vergl. unten: die "Melanose" des Insektenblutes.)

von Astacus und manchen anderen Krebsen meist farblos oder schwach rötlich\*). In Uebereinstimmung damit giebt Heim 32) an, dass es ihm selbst bei Anwendung elektrolytischer Untersuchungsmethoden nicht gelungen sei, Kupfer, das als wesentlicher Bestandteil Hämocyanins angesehen wird, im Blute mancher Crustaceen (Languste, Flusskrebs, gewisse Krabbenarten), nachzuweisen.

Darstellung

Zur Darstellung des Hämocvanins aus dem Blute von Hummern ging Frédéricq 11) so vor, dass er das Blut 3-4 Tage lang der Dialyse unterwarf. Die so erhaltene gelbliche, blau fluoreszierende Lösung nahm in Berührung mit Luft eine dunkelblaue Färbung an; die bei niederer Temperatur eingedunstete Flüssigkeit hinterliess einen glänzenden, schön blauen Rückstand. Fredericq bezeichnete diese Substanz, die bei längerer Aufbewahrung ihre Löslichkeit in Wasser einzubüssen scheint. als Hämocvanin. Wie ersichtlich, bietet diese Darstellungsmethode für die Reinheit des Präparates, insbesondere für die Beseitigung anderer etwa vorhandener Eiweisskörper keine Garantie.

Eigen-

Krukenberg 18) gerinnt hämocyaninhaltiges Crustaceenblut zwischen 640-780. Dieser Autor glaubte bei der Hitzefällung zwei Fraktionen unterscheiden zu können; das sauerstoffhaltige Oxyhämocyanin koaguliere unterhalb 70°, das reduzierte Hämocyanin (Hämocyanogen) oberhalb 70°. Halliburton 26) bezeichnet diese Deutung umsomehr als unzutreffend, als das Serum bis zur Beendigung der Hitzfällung eine blaue Farbe behalte; der Koagulationspunkt des Hämocyanins liege bei 650-660; doch bedürfe es einer mehrstündigen Einwirkung dieser Temperatur, um alles Eiweiss zu fällen\*\*).

Im Gegensatze zu Frédéricq und Krukenberg, die das Hämocyanin durch Sättigung mit Magnesiumsulfat oder Natriumchlorid nicht abzutrennen vermochten, fand Halliburton, dass die Fällung mit Hülfe der genannten Neutralsalze gelingt, vorausgesetzt, dass man die (analog der Hitzekoagulation) sehr langsam erfolgende Abscheidung durch 12-36 Stunden langes Schütteln unterstützt. In dieser Art kann durch Natriumchlorid eine unvollständige, durch Magnesiumsulfat eine vollständige Fällung erzielt werden. Der Niederschlag ist in Wasser löslich; die Lösung koaguliert wiederum bei 65°.

Das Hämocyanin aus Crustaceenblut wird sowohl durch Dialyse als auch durch 20fache Verdünnung mit Wasser und nachfolgendes Einleiten von Kohlensäure gefällt, ebenso von verdünnter Essigsäure; es wird auch von Mineralsäuren, Tannin und Schwermetallsalze niedergeschlagen (Halliburton 26), Frédéricq 11)). Wird eine Hämocyanin-lösung durch Mineralsäuren coaguliert, so erhält man ein kupferfreies Coagulum und eine kupferhaltige Lösung. Durch Zusatz von Fibrinferment wird eine Hämocyaninlösung nicht coaguliert.

Blut der an der amerikanischen Küste gemeinen Crustacee Callinectes andauernd

auf 70° erwärmen, um alles Eiweiss zu koagulieren.

<sup>\*)</sup> Nach Halliburton 36) findet sich Hämocyanin im Blute folgender Crustaceen: Homarus, Astacus, Cancer, Carcinus, Callinectes, Nephrops, Eriphia, Squilla, Maja. — Nach Lankester 1) ist auch das Blut der zur Klasse der Arachnoiden zählenden Scorpione von Hämocyanin blau gefärbt, nach Griffith 10) ebenso das Blut der Arachniden Epeira, Tegenaria, Pholus.

\*\*\*) Nach Howell 25) muss man das Blut von Limulus lange Zeit auf 80°, das

Das Hämocyanin der Crustaceen besitzt kein charakteristisches Absorptionsspektrum (Mac Munn 27). In Berührung mit Luft wird es blau. Lässt man es direkt aus dem Körper des Tieres in Petroleum einfliessen, so färbt es sich dennoch von der Oberfläche her blau Wird das Blut dagegen unter Oel aufgefangen, so erfolgt keine Blaufärbung (Gotch und Laws 24)). Vermutlich handelt es sich in ersterem Falle um eine indirekte Uebertragung von Sauerstoff. Das Hämocyanin wird im Vacuum, sowie durch einen Strom von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff entfärbt, ebenso durch Zusatz von Schwefelammon, und es bläut sich wieder beim Schütteln mit Luft (Halliburton 26)). Ein etwas abweichendes Verhalten scheint der blaue Farbstoff des Limulus blutes zu zeigen, der nach den übereinstimmenden Aussagen von Howell<sup>25</sup>) und Gotch und Laws<sup>24</sup>) durch einen Kohlensäurestrom nicht entfärbt wird, wohl aber durch stärkere Reduktionsmittel, sowie auch durch einfaches 24stündiges Aufbewahren in einem verschlossenen Gefässe. Nach Cuénot 31) ist die Färbung des Crustaceen-Hämocyanins eine weniger intensive, als diejenige des analogen Farbstoffes aus dem Cephalobodenblute.

Heim<sup>32</sup>) wies, wie bereits erwähnt, darauf hin, dass das Kupfer keinen konstanten Bestandteil des Crustaceenblutes bildet; es stimmt dieser Befund mit der Beobachtung überein, dass bei manchen Repräsentanten dieser Klasse das Hämocyanin durch andere Eiweisskörper vertreten wird; die Folgerung Heims, dass das Kupfer nicht dem Hämocyaninmolecul als solchen angehöre, sondern vielmehr dem "Serin"

(s. u.), entbehrt einer präcisen Begründung\*).

Physiologische Bedentung

Ueber den respiratorischen Wert des Hämocyanins gehen die Ansichten weit aus einander, insofern Heim 32) meint, das Crustaceenblut vermöge nicht viel mehr Sauerstoff zu absorbieren, als gewöhnliches Flusswasser \*\*), während nach Richet 12) sowie nach Griffith 30) die

Portunus puber 3,6 ccm Sauerstoff Maja squinado . . . . Palinurus vulgaris . . 4,4,, 5,6 ,, Platycarcinus pagurus . ,, Carcinus maenas . . . 3,5 ,, Astacus fluviatilis 3,8 Homarus vulgaris 4,8 . .

Fisch von annähernd gleicher Grösse in ein in einem geschlossenen Raume befind-

<sup>\*)</sup> Der Wert der Argumente Heims<sup>88</sup>) wird durch Widersprüche in seinen Angaben wesentlich beeinträchtigt. So heisst es p. 55: "Certains Crustacées contiennent toujours du cuivre: Homard, Maja; — d'autres, au contraire: Ecrevisse, Tourteau s'en montrent constammend dépourvus. Et cependant les uns et les autres out un sang bleu, colorable par fixation d'oxygène." p. 60 heisst es dagegen: "Enfin, chez l'Ecrevisse, chez les Palémons nous n'avons jamais pu observer aucune coloration bleue du sang."

<sup>\*\*)</sup> Heim<sup>83</sup>) führte eine grosse Anzahl von Bestimmungen des Sauerstoffabsorptionsvermögens des Crustaceenblutes nach dem Verfahren von Schützenberger und Rister aus, das darauf beruht, dass eine durch Natriumhydrosulfit entfärbte Indigearminlösung sich bei Zusatz einer entsprechenden Menge sauerstoffhaltiger Flüssigkeiten wieder färbt. Er fand folgende Mittelwerte für das Sauerstoffabsorptionsvermögen von je 100 ccm Blut:

Cuénot (s. o.) fand nach demselben Verfahren, dass 100 ccm hämocyaninhaltiges Schneckenblut 1,15-1,28 ccm Sauerstoff, 100 ccm Moselwasser aber nur 0,42-0,45 ccm Sauerstoff zu absorbieren vermögen. Dhêrê44) fand im Blute verschiedener Crustaceen 3,0-13,5 ccm Sauerstoff (pro 100 ccm Blut).

Heim machte folgende Beobachtung: Bringt man einen Krebs und einen

Sauerstoffabsorption des Crustaceenblutes eine sehr beträchtliche ist (13,4 bezw. 14,2-15,0 ccm Sauerstoff auf 100 ccm Blut). Die von Jolyst und Regnard<sup>9</sup>) gefundenen Werte sind wiederum um vieles kleiner (2,4—3,5 ccm Sauerstoff auf 100 ccm Blut).

Im ganzen gilt für das Hämocyanin der Crustaceen das bei Besprechung des analogen Molluskenfarbstoffes Gesagte: ein abschliessendes Urteil über den respiratorischen Wert und über die physiologische Bedentung des Hämocyanins kann solange nicht abgegeben werden, als nicht an einwandsfreiem Material gewonnene exakte analytische Daten über das Sauerstoffabsorptionsvermögen vorliegen. Einstweilen existiert, wie es scheint, noch kein Versuch in dieser Richtung, trotzdem sich einem solchen schwerlich unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen dürften. Allerdings wäre es erforderlich, zunächst die Methoden der Trennung des Hämocyanins von den, es zweiffellos begleitenden, anderen Eiweisskörpern des Blutserums auszuarbeiten.

An der Hand des so gewonnenen analytischen Materials würde sich die einstweilen noch offene Frage, ob der blaue Farbstoff des Molluskenblutes identisch sei mit demjenigen des Crustaceen-

blutes, ungezwungen erledigen lassen.

4. Hämoglobin. Lankester 7) beschrieb 1871 das Auftreten von Vorkommen Hämoglobin im Blute gewisser Crustaceen (Daphnia, Cheirocephalus). Während im Blute hochorganisierter Crustuccen die respiratorische Funktion wenigstens zum Teile dem Hämocyanin zufallen dürfte und das Vorkommen von Hämoglobin nicht beobachtet wird, scheint dieser respiratorische Farbstoff im Blute niederer Crustaceen sehr verbreitet vorzukommen. Hämoglobin wurde gefunden im Blute gewisser Phyllopoden, wie Daphnia [Lankester]], Apus, Artemia, Branchipus [vgl. Gerstäcker], Regnard und Blanchard 20] gewisser Ostracoden, wie Cypris (Regnard und Blanchard 20) und endlich im Blute der Copepoden Lernanthropus, Clavella und Congericola [Van Beneden 16], Heider 15)].

Interessanter Weise existiert bei den letztgenannten niederen GefässSystem geCrustaceen, wie Van Beneden 16) entdeckt hat, ein doppelter Cirkulations- wisser Coapparat, ähnlich wie bei den Anneliden. Es findet sich einerseits ein Lakunensystem mit einer farblosen, zahlreiche ungefärbte Blutzellen enthaltenden Flüssigkeit und andererseits ein kompliziertes Gefässsystem mit eigenen Wandungen, das rotes, (nach dem Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung) hämoglobinhaltiges Blut führt und bemerkenswerter Weise zellfrei ist. Zwischen diesen beiden Flüssigkeiten besteht keine direkte Kommunikation; eine Mischung derselben erfolgt unter keinen Umständen. Gewöhnlich wird das hämoglobinführende Gefässsystem der Anneliden (s. o.) mit demjenigen der Wirbeltiere verglichen; es ist sogar zuweilen von Arterien und Venen die Rede\*). Van Beneden weist auf Grund seiner Beobachtungen an

liches Bassin und sorgt durch danebengestellte Natronlauge für Beseitigung der durch die Atmung produzierten Kohlensäure aus der Luft, so geht der Krebs früher zu Grunde, als der Fisch, da letzterer durch das Hämoglobin seines Blutes, das eine maximale Ausnützung des Sauerstoffs gestattet, der Crustacee gegenüber im Vor-

<sup>\*) &</sup>quot;En considérant tantôt le corps entier, tantôt chaque anneau separément on peut presque toujours établir une distinction réélle entre le système veineux et le

niederen Crustaceen darauf hin, wie unzutreffend ein solcher Vergleich sei. Soll das Blut seiner ernährenden Hauptfunktion nachkommen, so muss es die Gefässbahnen verlassen, wie dies beim Plasma des Wirbel-

tierblutes der Fall ist; die rote Flüssigkeit der Anneliden und Crustaceen verlässt aber niemals die Gefässe; sonst würde die rote Farbe derselben sich in der Leibeshöhe bemerkbar machen. Die hämoglobinführende Flüssigkeit der genannten niederen Tiere entspricht vielmehr eher den roten Blutkörperchen des Wirbeltierblutes, denen die Rolle der Sauerstoffübertragung an die Gewebe zukommt. Bei den Anneliden und Crustaceen fällt vermutlich der roten Flüssigkeit in den Gefässen die Aufgabe zu, Sauerstoff an die Leibeshöhlenflüssigkeit abzugeben und die Elimination der Kohlensäure zu erleichtern. Von diesem Gesichtspunkte aus kann man, nach Van Beneden's Anschauung, diese hämoglobinhaltige Flüssigkeit umsoweniger als Blut kurzweg bezeichnen, als doch bei den Wirbeltieren die roten Blutkörperchen allein nicht das Blut ausmachen. Der genannte Autor schlägt daher für die rote Flüssigkeit der Anneliden und Crustaceen die Bezeichnung "Liquide hématique", für die Leibeshöhlenflüssigkeit den Namen "Liquide hématique", für die Leibeshöhlenflüssigkeit den Namen "Li-

Blutflüssigkeit der Branchiopoden quide plasmatique" vor.

Die Blutflüssigkeit der Branchiopoden ist in der Regel deutlich, zuweilen sogar intensiv rot gefärbt. Nach den Angaben Gerstäckers 14) sind es bei gewissen Arten (Artemia, Branchipus) namentlich die jüngeren Individuen, die mit lebhaft rotem Blute versehen sind; bei älteren Tieren findet sich blässeres und, wenn sie längere Zeit gehungert haben, sogar farbloses Blut. Auch bei den Branchiopoden ist stets die Flüssigkeit gefärbt; die Blutzellen sind farblos.

An der Unterseite des Kopfes des Branchiopoden Apus sieht man eine relativ grosse Ansammlung einer roten Flüssigkeit. Sticht man diese Stelle mit einer feinen Nadel an, so treten einige Tropfen einer roten Flüssigkeit aus, die nur wenige oder gar keine Blutzellen enthält. Regnard und Blanchard 19) unterzogen sich der Mühe, das Blut einer grossen Zahl von Individuen in der beschriebenen Art zu sammeln. In der filtrierten Flüssigkeit konnte nicht nur Oxyhāmoglobin nachgewiesen, sondern auch durch Ueberführung in reduziertes und Kohlenoxyd-Hämoglobin idenfiziert werden.

Lypochromartiger Farbstoff des
Wurm her (Zeitschr. für wissensch. Zoologie, Bd. XXXI, 1871), der
Cristaceenblutes
Cristac

Das Tetronerythrin findet sich im hämocyaninhaltigen Blute höher organisierter Crustaceen sehr verbreitet. Die Menge desselben variiert bei verschiedenen Arten sehr beträchtlich. Es kann einerseits ganz fehlen oder aber andererseits in so reichlicher Menge vorhanden sein, dass es die Farbe des Hämocyanins verdeckt. Aus der Mischung der beiden Farbstoffe, des blauen Hämocyanins und des roten Tetronerythrins erklärt sich die Variabilität der Färbung, der man beim

système artérielle" (Quatrefages, Types inférieurs de l'embranchement des Annelés. Ann. des sciences nat., 3. Série, 14, p. 299).

Studium des Crustaceenblutes begegnet: dasselbe erscheint bald blau, bald violett, bald rot.

Zur Darstellung des Farbstoffes ging Halliburton derart vor. dass er das Crustaceenblut mit Alkohol versetzte, den Eiweissniederschlag durch Filtration entfernte und das Filtrat durch Eindampfen von Alkohol befreite; dabei schied sich das Tetronerythrin in roten Flocken ab; diese wurden abfiltriert und in Alkohol oder Aether wieder in Lösung gebracht.

Das Tetronerythrin aus Crustaceenblut erwies sich in Alkohol. Aether, Benzol und Petroläther mit orangegelber, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit rosenroter Farbe löslich. Wurde der trockene Farbstoff mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so trat erst eine blaugrüne, dann eine schön violette Färbung auf. Konzentrierte Salpetersäure bewirkte eine flüchtige blaugrüne Färbung; ebenso Jodkalium nach Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Lösung des Pigmentes. Das feste Pigment verlor beim Trocknen im Vakuum allmählich seine Das Absorptionsspektrum erwies sich identisch mit demjenigen der Tetronerythrine anderer Provenienz und ähnlich dem Absorptionsspektrum der von Kühne studierten Farbstoffe der Retina.

Dem angegebenen Verhalten nach gehört das besprochene Pigment zu jener grossen Gruppe im Organismus sowohl der Wirbeltiere als auch der Wirbellosen und, wie es scheint, auch im Pflanzenreiche, weitverbreiteter stickstofffreier Farbstoffe, die man unter dem Sammelbegriff der Lipochrome zusammenzufassen pflegt. Hierher zählen die gelben Farbstoffe des Blutserums verschiedener Wirbeltiere, die Pigmente des Fettgewebes, der Fettkügelchen der Retina, des Eigelbs, der Corpora Auch gewisse Pflanzenfarbstoffe schliessen sich, wie es scheint, dieser Gruppe an, so das Carotin, der rotgelbe Farbstoff der Möhren und Tomaten. Ausser den beschriebenen Lösungs- und Farbenreaktionen erscheint das spektrale Verhalten als gemeinsames Merkmal der Lipochrome. Ihr Absorptionsspektrum zeigt gewöhnlich zwei Streifen, von denen der eine in der Nähe von F, der andere zwischen F und G gelegen ist. Ein weiteres Merkmal bildet ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Alkalien; sie bleiben unverändert, während die gleichzeitig vorhandenen Fette durch die Alkaliwirkung verseift werden. Endlich erscheint das Fehlen von Stickstoff unter ihren Bausteinen als ein Kennzeichen, das diese Farbstoffe gegenüber der Mehrzahl tierischer Pigmente auszeichnet.

Im tetronerythrinreichen Crustaceenblute sieht man in den Blut-Physiologische Bezellen oft rotgelbe Granula; offenbar wird das in Fetten leicht lösliche deutung des Tetronerythrin von den fetthaltigen Körnchen gelöst und so dem Blutserum entzogen.

Bemerkenswerterweise findet sich, wie später bei Besprechung der Pigmente ausführlich auseinandergesetzt werden soll, Tetronerythrin in reichlicher Menge im Exoskelette und in der Hypodermis der Crustaceen.

Die physiologische Rolle des Tetronerythrins ist dunkel. Die Vermutung Merejkowski's, dass dieser Farbstoff eine wichtige Rolle bei der Hautatmung niederer Tiere spiele, scheint durch keine ausreichenden Argumente gestützt zu sein.

Pouchet 19) fand die Menge des Tetronerythrins im Blute von Hummern hochgradig variierend; Cuénot 81) vermutet, dass es die Bedeutung eines Reservestoffes besitze. Eine ähnliche Meinung spricht Gruvel<sup>36</sup>) hinsichtlich eines roten Lipochroms im Blute von Cirripedien aus, das er bei hungernden Individuen regelmässig vermisst. Vielleicht kommt die Annahme Heim's 88), das Lipochrom spiele überhaupt keine wichtige Rolle im Blute als solchem, sondern sei darin nur auf dem Transporte begriffen, der Wahrheit am nächsten. Heim vermutet, das Pigment ("Lutein") stamme aus der Hypodermis und der Leber, und komme im Blute zum Vorschein, wenn es in die Ovarien überwandert. Bei Maja und Platycarcinus nehmen die ursprünglich gelblichweiss gefärbten Ovarien zur Zeit der Trächtigkeit eine orangegelbe und später eine schön rote Färbung an. Das Blut macht gleichzeitig dieselben Farbenveränderungen durch; nach der Periode der Eierablage verliert es seine rote Färbung bis zur nächsten Trächtigkeit. Die Männchen führen nach Heim nie rotes Pigment im Blute.

6. Gerinnung des Crustaceenblutes. Das Crustaceenblut zeigt die Erscheinungen einer sehr ausgeprägten Gerinnung. Dieselben wurden schon im vorigen Jahrhunderte von Hewson?) beobachtet und mit den analogen Vorgängen im Wirbeltierblute verglichen. In neuerer Zeit wurde die Gerinnung des Crustaceenblutes von einer Reihe von Forschern, [Frédéricq 11], Krukenberg 18], Howell 25], Halliburton 26], Löwit 28], Haycraft und Carlier 29), Cuénot 31), Hardy 34) und Bottazzi 45)] genauer studiert.

Die Gerinnung beginnt fast unmittelbar, nachdem das Blut ent-Gerinnung leert worden ist. Die Flüssigkeit wird zunächst von einem Netzwerke weisser Fasern durchsetzt. Bald zicht sich dieses zusammen und presst eine zunächst klare Flüssigkeit aus, welche sich aber hernach trübt und in eine gelatinöse Masse verwandelt, die das zuerst entstandene Faserwerk Frédéricq 11) hielt diese zwei Phasen für zwei getrennte Prozesse und nahm an, dass es sich zunächst um eine Art Plasmodienbildung infolge Anhäufung weisser Blutzellen und erst in zweiter Linie um eine eigentliche Fibringerinnung handle. Halliburton 26) hat dagegen betont, dass der Vorgang einheitlicher Natur sei, welcher Auffassung sich auch Cuénot 30) anschloss. Da die Zellen offenbar ein gerinnungsbeförderndes Ferment liefern (s. u.), beginnt die Gerinnung in ihrer nächsten Umgebung, und das Gerinnsel erscheint infolge seines Gehaltes an Zellen opak; die zellfreie Flüssigkeit gerinnt sodann langsamer und gleichmässiger, geleeartig. Auch das zweite Gerinnsel zieht sich später zusammen und presst eine klare Flüssigkeit aus, die nun aber nicht mehr gerinnt. Üebrigens scheint ein so mächtiger Gerinnungsvorgang, der das Blut zu einer kompakten Gallerte erstarren macht (- derart, wie er im Blute von Hummern und Langusten beebachtet wird -) nicht allen Crustaceen eigentümlich zu sein. Im Blute von Maja squinado und Platycarcinus pagurus kommt es nach Cuénot<sup>31</sup>) nur zu einer flockigen Abscheidung von Fibrin.

Gerinnungs-

Unter gewissen Umständen gelingt es, die Gerinnung des Crustahemmung ceenblutes zu verhindern. Haycraft und Carlier 29) gingen so vor, dass sie Krabben an den Scheren aufhoben, derart, dass sich das Blut in der unteren Körperhälfte ansammelte, sodann die zarte Haut,

welche die Gelenke der Beine überzieht, an einer Stelle durchtrennten, eine geölte Pipette in einen Gelenksinus einführten, durch leichtes Ansaugen etwas Blut entnahmen und direkt in Oel übertrugen. Während Krabbenblut sonst sehr schnell gerinnt, blieb das so gewonnene Blut lange Zeit ungeronnen. Lässt man dagegen das aus einem abgeschnittenen Beine aussliessende Blut direkt in Oel eintropfen, so tritt die Gerinnung alsbald ein, vermutlich weil dabei die Berührung mit anderen tierischen Geweben nicht gehindert wird. (Vergl, auch

Gruvel's 36) Beobachtungen am Blute von Cirripedien.)

Die Gerinnung des Crustaceenblutes kann ferner durch den Zusatz des mehrfachen Volumens einer gesättigten Magnesiumsulfat- oder Natriumchloridlösung gehindert werden\*). Da die Gerinning sehr schnell erfolgt, empfiehlt es sich, das Blut direkt aus dem Körper in die Salzlösung eintropfen zu lassen. Auffallenderweise soll eine gesättigte Natriumsulfatlösung keine analoge Wirkung ausüben. Wird Blut sogleich nach der Entnahme mit Magnesiumsulfat gesättigt, der ausfallende Niederschlag abfiltriert und in Wasser gelöst, so erhält man eine spontan gerinnende Flüssigkeit [Halliburton 26)]. Nach Frédéricq 11) vermag eine erhöhte Temperatur (um 500 herum) gleichfalls der Gerinnung des Crustaceenblutes entgegenzuwirken. Die Gerinnung kann ferner durch Abkühlen des Blutes auf 0° gehemmt werden. Es gelang Halliburton, eine Probe siebenmal gefrieren und wieder auftauen zu lassen, ohne dass Gerinnung erfolgte. Diese trat aber sogleich bei Erwärmung auf Zimmertemperatur ein.

Der Befund von Arthus und Pagès, demzufolge die Gegenwart von Kalk für die Fibrinbildung im Wirbeltierblute nötig ist, gilt nach Heim 33) auch für das Blut der Crustaceen. Hier wie dort unterbleibt die Gerinnung, wenn der im Blute gelöste Kalk durch kulkfällende Mittel, wie Oxalsäure und Natriumfluorid, vorher entfernt worden ist.

Im gerinnenden Blute sammeln sich die amöboiden Blutzellen Rolle der Blutzellen zu Klumpen an, indem sie ausserordentlich lange Fortsätze aussenden bei der Geund sich mit Hülfe derselben gegenseitig festhalten. Indem Geddes 13) bei diesem Vorgange die Bildung von Fibrin ganz übersah, gelangte er zu der irrigen Annahme, dass nicht nur bei den Crustaceen, sondern auch bei anderen Tierklassen, insbesondere bei den Echinodermen (s. o.). das Wesen der Gerinnung in der Bildung von Plasmodien bestehe; dieser Auffassung schlossen sich auch Haycraft, Pouchet u. a. an. Thatsächlich handelt es sich aber um eine echte Gerinnung, bei der die Zellen durch Fibrin verklebt werden [Halliburton 26]].

Neuerdings hat Heim 32) die Auffassung von Goddes wieder aufgegriffen. Nach Heim zerfallen die Crustaceen bezüglich der Art der Blutgerinnung in zwei Kategorien. Bei der einen Gruppe (Platycarcinus pagurus, Maja squinado, Carcinus maenas, Astacus fluviatilis u. a.) kommt es angeblich zu keiner Abscheidung von Fibrin; der Gerinnungsvorgang besteht ausschliesslich in der Bildung eines "Plasmodiums" durch Zellanhäufung. Bei der anderen Gruppe (Homarus, Palinurus, Portunus) erfolgt die Gerinnung in zwei Phasen; zunächst entsteht ein "Plasmodium", dann aber kommt es zur Abscheidung von echtem Fibrin, das

<sup>\*)</sup> Nach Howell<sup>25</sup>) gelingt es nicht, die Gerinnung des Limulus blutes durch Abkühlung oder durch Zusatz von Neutralsalzen zu hindern.

sich durch Einwirkung eines Fibrinfermentes aus einer "paraglobulin-

artigen" Muttersubstanz bildet.

Es dürfte sich empfehlen, diese Angaben nach dem von Schäfer (s. o.) zum Fibrinnachweise bei Echinodermen angewandten Verfahren nachzuprüfen. Wie früher auseinandergesetzt worden ist, hat dieser Autor die irrige Annahme, das Gerinnsel in der Perivisceralflüssigkeit der Echinodermen entstehe nur durch Zellanhäufung, ohne Zuthun von Fibrin, dadurch beseitigt, dass er das Blut zunächst durch Magnesiumsulfatzusatz ungerinnbar machte und dann erst durch Verdünnen mit Wasser zum Gerinnen brachte. Das Fibrin kommt dabei mit der grössten Deutlichkeit zum Vorschein, während es sonst durch die reich verästelten Fortsätze der dichtgedrängten Blutzellen maskiert wird\*).

Fibrin

Was die Eigenschaften des aus Crustaceenblut abgeschiedenen Fibrins betrifft, scheint sich dieses dem Fibrin aus Wirbeltierblut im allgemeinen analog zu verhalten. Es quillt in verdünnten und löst sich in konzentrierten Säuren, auch von Kalilauge, Kalk- und Barytwasser wird es gelöst. In 10—20 % Lösungen von Neutralsalzen, wie Magnesiumsulfat, Natriumchlorid und Kaliumnitrat geht es bei Brutofentemperatur langsam in Lösung. Durch Pepsin und Trypsin wird das Crustaceenfibrin verdaut [Halliburton 26].] Nach den Angaben Krukenberg's 18) soll es sich von dem Fibrin aus Molluskenblut (s. o.) in charakteristischer Weise unterscheiden: Während ein Gerinnsel letzterer Art innerhalb weniger Stunden sich wieder verflüssigt, wird im Crustaceenblute eine schnelle spontane Lösung des Gerinnsels nicht beobachtet.

Fibrinogen

Zur Darstellung des Fibrinogens, der Muttersubstanz des Fibrins, aus Crustaceenblut ging Halliburton 26 so vor, dass er das aus dem Körper abfliessende Blut direkt in gesättigter Natriumchloridlösung auffing. Die Blutzellen und ein Niederschlag wurden abfiltriert, das Filtrat mit Natriumchlorid in Substanz vollkommen gesättigt und einige Stunden lang geschüttelt, wobei sich ein Gemenge von Fibrinogen und Hämocyanin abschied. Dieser Niederschlag wurde nun tagelang mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, wobei das Hämocyanin allmählich vollständig in Lösung ging. Der Rückstand bestand angeblich aus reinem Fibrinogen.

Das so erhaltene Fibrinogen ist löslich in neutralsalzhaltigem Wasser; seine Lösung koaguliert bei 65°; es ist kupferfrei und färbt sich nicht beim Schütteln mit Lnft; es wird durch Dialyse und durch vollständige Sättigung mit Magnesiumsulfat oder Natriumchlorid gefällt.

Vom Wirbeltierfibrinogen unterscheidet es sich durch seinen Koagulationspunkt (65 ° gegenüber 56 °) sowie durch den Umstand, dass es erst bei vollständiger Sättigung mit Natriumchlorid ausfällt, während das gewöhnliche Fibrinogen bereits bei halber Sättigung ausgesalzen wird [Halliburton 26]].

Fibrinferment Das Fibrinogen aus Crustaceenblut gerinnt auf Zusatz von Fibrinferment. Halliburton 26) stellte solches nach dem von Alexander Schmidt angegebenen Verfahren dar: Crustaceenblut wurde mit Alkohol

<sup>\*)</sup> Bottazzi<sup>45</sup>) hat sich kürzlich dahin ausgesprochen, die Crustaceen seien die einzigen marinen Evertebraten, bei welchen die Erscheinungen echter Blutgerinnung beobachtet werden können. Pepton, dem lebenden Tiere injiziert, vermag hier jedoch nicht, wie bei Wirbeltieren, das Blut ungerinnbar zu machen, wohl aber Zusatz grosser Peptonmengen zu dem entleerten Blute.

gefällt, der Niederschlag ungefähr sechs Wochen lang unter Alkohol belassen, um die Eiweisskörper möglichst vollständig zu koagulieren, sodann über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Sowohl das Pulver selbst als auch ein wässeriger Auszug derselben bewirkten die Gerinnung von Crustaceenblut, das durch Zusatz von Magnesiumsulfat ungerinnbar gemacht und sodann mit Wasser verdünnt worden war.

Auch eine aus menschlicher Hydrocelenflüssigkeit durch Halbsättigung mit Natriumchlorid und Lösen des Niederschlags in Wasser bereitete Fibrinogenlösung wurde durch das aus Crustaceenblut dargestellte Fibrinferment zur Gerinnung gebracht. Umgekehrt gerann auch ein Crustaceenplasma auf Zusatz von Fibrinferment aus Pferdeblut.

Was den Ursprung des Fibrinfermentes betrifft, hat Löwit 28) gefunden, dass die Abtrennung von Zellprotoplasma aus den weissen Blutkörperchen der Gerinnung zeitlich vorangeht. Hardy 34) nimmt an, dass die von ihm beschriebenen "Explosivzellen" das Fibrinferment liefern, also jene ausserordentlich leicht zerfallenden zelligen Elemente des Blutes, von denen oben die Rede war. Das Crustaceenblut gerinnt sehr schnell und der Zeitpunkt der Gerinnung fällt mit dem Zerfall der Explosivzellen zusammen, während die eosinophilen Zellen intakt bleiben. Durch Zusatz von Jod (0,25 %) wird sowohl der Zerfall der Explosivzellen als auch die Blutgerinnung gleichmässig verzögert.

Neben dem Fibrinogen und dem Hämocyanin scheint das Crustaceenblut noch eine globulinartige Substanz, vielleicht überdies auch ein Serumalbumin zu enthalten. Das Globulin ("Paraglobulin") wurde von Heim 33) durch 48stündiges Schütteln des Blutserums mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung erhalten. Seine Lösung koaguliert bei 61° und wird durch Dialyse, sowie auch durch Sättigung mit Natriumchlorid und Einleiten von Kohlensäure gefällt. Im Filtrate, das nach Ausschütteln mit Magnesiumsulfat erhalten worden war, fand Heim eine bei 69° koagulierende, durch Essigsäure fällbare Substanz, die er als "Serin" (Dénis, 1859) ansprach und für die Muttersubstanz des "Paraglobulins" hielt\*).

Serumglobulin

7. Quantitative Zusammensetzung des Crustaceenblutes. H. Dohrn <sup>6</sup>) Prozentische fand das Crustaceenblut folgendermassen zusammengesetzt: Zusammensetzung des

	Flusskrebs	Hummer
Wasser	90,830 %	93,89 %
Organische Substanzen .	7,751 ,,	3,47 ,,
Anorganische Substanzen	1,419 ,,	2,64 ,,
-	100,000 0/0	100,00 %

 $\it Halliburton^{35}$ ) erhielt aus einer grösseren Reihe von Analysen folgende Durchschnittswerte:

<sup>\*) &</sup>quot;On chauffe une solution de Sérine jusqu'au point de louchissement, puis en la plonge brusquement dans de l'eau froide. Une globuline à pris naissance immédiatement, car elle précipite par le sulfate de Magnésie et l'agitation. Cette transformation expérimentelle abat singulièrement la barrière factice entre albumines proprement dites et globulines" (??).

	Hummer	Krabbe	Krebs	Nephrops
Wasser	93,49	89,92	95,14	89,06
Feste Bestandteile	6,51	10,08	4,86	10,94
Eiweiss	3.02	6,10	2,19	4,60
Andere organische Substanzen*)	0,55	1,28	1,54	3,57
Salze	2,94	2,70	1,13	2,77

Nach L. Frédéricq 42) sinkt der Eiweissgehalt des Blutes bei Flusskrebsen, die 3 Monate lang gehungert haben, von 3,78-4,14% auf 1,04-1,46 º/o ab.

Rlutasche

Ueber die Zusammensetzung der Blutasche liegt eine Reihe von Untersuchungen vor, deren Ergebnisse hier in tabellarischer Form Platz finden mögen.

	Flusskrebs		verschiedene Crustaceen		
	$(Dohrn^6)$	(Gen	th 8)	(Gotch & Laws 24)	(Griffiths 30)
Natriumchlorid	50,10 %	83,50 %	79,207	85,184	
Natriumoxyd	4,48				43,90 44,99
Kaliumchlorid		2,395	4,667	2,707	
Kaliumoxyd	12,21	<u>.</u>		<u></u>	4,77-4,97
Kaliumsulfat		1,686	3,264	0,594	
Calciumchlorid		<u>-</u>	-		_
Calciumsulfat	_	3,470	2,159	3,986	-
Calciumkarbonat	_	1,448	2,950	0,275	
Calciumoxyd	16,70	<u>-</u>	<u>-</u>		3,54— 3,79
Magnesiumoxyd	2,25	5,128	1,959	6,457	1,88— 1,91
Magnesium-			,		
chlorid		1,840	3,848		_
Magnesiumphos-		•			
phat		0,444	1,709	0,236	
•		$(\mathbf{Mg_2P_2O_7})$	$(Mg_2P_2O_7)$	,	
Eisenoxyd	1,99	0,081	Spuren	0,029	Spuren
Kupferoxyd	2,49	0,085	0,297	0,508	0,18 0,22
$P_2O_5$	5,48	-	_	<u>.</u>	4,81—4,90
SO,	3,73		_	_	2,75— 2,90
Cl					36,96-37,65
SiO,	0,50				· — ·
•	99,93	•	100,000	99,976	•

Gehalt des Blutes an

Wie man aus den angegebenen Zahlen ersehen kann, ist die Zusammensetzung der Blutasche verschiedener Species durchaus keine gleichartige. saurem Kalk Es scheint jedoch auch innerhalb der gleichen Species die Zusammensetzung der Blutasche, je nach den physiologischen Verhältnissen, unter denen das Tier gelebt hat, eine sehr variable zu sein. Jolyet und Regnard 6) haben darauf hingewiesen, dass das But von Crustaceen zu

<sup>\*)</sup> Nach Angaben von Rabuteau u. Papillon\*), Jolyct u. Regnard\*) und Halliburton\*\*, enthält das Crustaceenblut eine kleine Menge Harnstoff (?), nach Jolyct und Regnard auch etwas Zucker. Harnsäure wurde von Dohrn\*) und Witting\*) vergebens gesucht. Nach Heim\*\*, enthält das Blut Xanthinbasen (fällbar durch ammoniakalische Silberlösung), die sich namentlich zur Zeit der Trächtigkeit im Blute der Weibchen anhäufen sollen. -- Von Fermenten fanden sich Diastase, Invertin und ein tryptisches Ferment (Heim<sup>28</sup>)). — Auf die Wirkung von Fermenten ist es wohl zurückzuführen, dass Crustaceenblut auch bei Anwesenheit antiseptischer Agentien einen starken Geruch nach Methylamin entwickelt. Die einschlägigen Verhältnisse bieten ein weites Feld für neue Untersuchungen.

gewissen Zeitpunkten kolossale Mengen von gebundener Kohlensäure in Form von kohlensaurem Kalk erhält. So fanden die genannten Autoren z. B. in 100 ccm Blut vom Flusskrebs 237 ccm CO<sub>2</sub>, im Blute von Carcinus maenas 280 ccm, im Blute von Cancer papurus nur etwa 6 ccm CO<sub>2</sub>. Eine systematische, von physiologischen Gesichtspunkten ausgehende Untersuchung dieser auffallenden Erscheinungen scheint noch nicht vorgenommen worden zu sein. Vermutlich findet sich zu jenen Zeitpunkten der grösste Gehalt an kohlensaurem Kalk im Blute, wo die Häutung den Transport grosser Kalkmengen aus den Kalkdepots, den sog. Krebsaugen\*) in die epidermoidalen Gebilde erfordert. Die auffallend grosse Menge Calciumoxyd in der oben angeführten Dohrn'schen Blutaschenanalyse dürfte sich so erklären, dass das Blut den betreffenden Tieren gerade zur Zeit des intensiven Kalktransportes entnommen worden war.

Eine Frage von grossem physiologisch-chemischen Interesse ist die, Abhängigkeit ob und inwieweit der Salzgehalt des Blutes wasserbewohnender Tiere gehaltes des abhängig ist vom Salzgehalt des Wassers. Man ist in der Physik Salzgehalt und Chemia gewehnt tierische Momburgen zu Versuchen über Ogmosodes Mediums

und Chemie gewohnt, tierische Membranen zu Versuchen über Osmosc<sup>des Mediums</sup> und Diffusion zu verwenden und als durchgängig nicht nur für Wasser, sondern auch für alle "krystalloiden" Substanzen zu betrachten. Bekanntlich beruht die Trennung "krystalloider" und "kolloider" Körper auf dem Wege der Dialyse darauf, dass gequollene tierische Membranen den Substanzen ersterer Art den Durchschnitt gestatten, diejenigen letzterer Kategorie dagegen zurückhalten. Da die Bestandteile des Meerwassers mit grosser Leichtigkeit durch die bei Diffusionsversuchen gebräuchlichen tierischen Membranen hindurchdiffundieren, wäre a priori zu erwarten, dass das Blut jedes Wasserbewohners in seinem Salzgehalte dem Medium, in dem das betreffende Tier lebt, entspreche, umsomehr als man annehmen sollte, dass in den Kiemen, wo Blut und Wasser nur durch sehr zarte Membranen von grosser Flächenausdehnung getrennt sind, die vollkommensten Bedingungen zur Herstellung eines os motischen Gleichge wichtes zwischen den beiden Flüssigkeiten gegeben seien.

Eine von diesem Gesichtspunkte aus unternommene interessante Untersuchung L. Frédéricg's <sup>22, 23</sup>) hat nun in der That ergeben, dass bei den Crustaceen der Salzgehalt des Blutes im allgemeinen in hohem Grade von demjenigen des umgebenden Mediums beeinflusst wird. Besonders instruktiv waren Beobachtungen an Carcinus maenas, einer Krabbe, die nicht nur in reinem Meerwasser zu leben vermag, sondern auch im Brackwasser, d. h. in jenen Mischungen von Süss- und Salzwasser, wie sie an den Ausmündungen der Flüsse ins Meer entstehen. Eine Reihe der von Frédéricq gefundenen Zahlen möge hier Platz finden:

<sup>\*)</sup> In Aussackungen der Magenwand des Flusskrebses und anderer Crustaceen finden sich während des Sommers Konkremente (Gastrolithen, "Krebsaugen"). Diese Steinchen bestehen aus kohlensaurem Kalk (63%) und phosphorsaurem Kalk (18%). Es wird angegeben, dass diese Konkremente vor der Häutung am grössten sind, zur Zeit der Häutung aber spurlos verschwinden, indem der Kalk zur Erhärtung der Hautdeckung verbraucht wird (vergl. Hertwig<sup>48</sup>), Vogt & Jung, Vergl. Anat., Bd. II, p. 35).

	Salzgehalt des Blutes	Salzgehalt des Was	sers
Astacus fluviatilis	0,94 %	Süsswasser	
Carcinus maenas	1,48	Brackwasser	? %
,,	1,65	,,	0,9
,,	1,56	"	1,3
**	1,99	,,	1,9
	3,001	Meerwasser in Roscoff,	3,40
,,	3,007	(franz. Küste)	•
Homarus vulgaris	3,040	,,	3,40
Platycarcinus pagurus	3,101-3,104	,,	,,
Palinurus vulgaris	2,9	,,	,,
Maja squinado	3,045	*,	,,
9)	3,37	Meerwasser in Neapel	3,9

Nach neueren Versuchen von L. Frédéricq 41, 42) verhält sich aber der Flusskrebs interessanterweise abweichend von den anderen nach dieser Richtung geprüften Crustaceen. Aus einer grösseren Reihe von Beobachtungen ergab es sich, dass das Blut von Astacus fluviatilis eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta = -0.80^{\circ}$  aufweist und demzufolge hinsichtlich seines osmotischen Druckes einer Kochsalzlösung von 1,3 % entspricht. Dagegen betrug für das Wasser, in dem die Krebse gelebt hatten,  $\Delta = -0.02 - 0.03$ °. Dialysiert man Krebsblut 2 Tage lang gegen Wasser, so sinkt sein osmotischer Druck auf  $\Delta = -0.025^{\circ}$  ab. Die Kiemenmembran verhält sich also in diesem Falle keineswegs wie eine tote Dialysiermembram; sie gestattet vielmehr dem Blute, sich gegen das äussere Medium abzuschliessen. "Chez d'autres Crustacés (Maja) le sang ou milieu intérieur est entièrement sous la dépendance du milieu extérieur, dont il suit les variations. Le Carcinus maenas occupe, au point de vue de l'indépendance de la composition saline du sang et du milieu extérieur une position intermédiaire entre celle de l'Écrevisse et du Maja. Le physiologiste assiste ainsi dans le série des Crustacés au phénomène intéressant de l'isolement et de la différenciation progressive du sang par rapport au milieu dans lequel vit l'animal."

Ein klarerer Einblick in die einschlägigen Verhältnisse wurde erst kürzlich durch Untersuchungen Botazzi's 39) über den Zusammenhang des osmotischen Druckes des Blutes verschiedener Seetiere mit dem osmotischen Drucke des umgebenden Wassers angebahnt. Eine zusammenhängende Besprechung der Ergebnisse dieser Versuche soll später Platz

finden.

#### Litteratur.

1) Wharton Jones, The blood-corpuscle considered in its different phases of development in the animal series. Phil. Transact. 1846, p. 89-106.

2) Hewson, Works edited by Gulliver. Syd. Soc. 1846 (citiert nach Halliburton, Journ.

of Physiol., 6, p. 309, 315). 3) F. A. Genth (Philadelphia), Ueber die Aschenbestandteile des Blutes von Limulus Cyclops. Annal. f. Chem. u. Pharm. 81, 1852, p. 68-73. 4) E. Häckel, Ueber die Gewebe des Flusskrebses. Müller's Archiv 1857, p. 511, Anm. 1.

5) Witting, Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken. Journ. f. prakt. Chemie 73, 1858, p. 121-132.

6) H. Dohrn, Analecta ad historiam naturalem Astaci fluviatilis. Diss. inaug., Berolini 1861.

7) Lankaster, Ueber das Vorkommen von Hämoglobin in den Muskeln der Mollusken und die Verbreitung desselben in den lebendigen Organismen. Pflüger's Archiv 4, 1871, p. 315.

8) Rabuteau et Papillon, Observations sur quelques liquides de l'organisme des Poissons, des Crustacés et des Céphalopodes. Comptes rendus 77, 1873, p. 135-138.

- 9) Jolvet et Regnard, Recherches physiologiques sur la respiration des animaux aquatiques. Arch. de Physiol. 2. Série, Bd. 4, 1877, p. 584-633.
- 10) Lankaster, Mobility of the Spermatozoids of Limulus, Quart Journ, of microse, Science 18, 1878, p. 453.
- 11) L. Frédéricq, Note sur le sang du Homard. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 2. Série, Bd. 47, 1879, p. 409-413.
- 12) Richet, De l'hémoglobine et de ses combinaisons avec les gaz. Progrès médical 1879, p. 601.
- 13) Geddes, On the coalescence of amoeboid cells into plasmodia and the so-called coagulation of invertebrate fluids. Proc. roy. soc. 1879-1880, 30, p. 252-254.
- 14) Gerstäcker, Crustaceen, in Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreichs 1879, 5. Bd., 1. Abılg., p. 932.

15) C. Heider, Die Gattung Lernanthropus. Arb. des Wiener zool. Inst. 1879.

- 16) Van Beneden, De l'existence d'un appareil vasculaire à sang rouge dans quelques Crustacés. Zool. Anzeiger 3, 1880, p. 35-39 und 55-60. Vergl. auch: Bull. de l'Acad. de Belgique 1873.
- 17) Krukenberg, Vergleichend physiologische Beiträge zur Kenntnis der Respirationsvorgänge bei wirhellosen Tieren. Vergl. Stud. 1. Reihe, 3. Abtlg., 1880, p. 66-78.
- 18) -, Zur vergleichenden Physiologie der Lymphe etc. Vergl. Studien 2. Reihe, 1. Abtlg., 1882, p. 87—138.
- 19) Pouchet, Sur le sang des Crustacés. Journ. de l'Anat. et de la physiol. 18, 1882, p. 202-204.
- 20) Regnard et Blanchard, Note sur la présence d'hémoglobine dans le sang des Crustacés branchiopodes. Comptes rendus de la Soc. de Biol. 1883, p. 197-200.
- 21) Lankaster, On the skeleto-trophic tissues and coxal glands of Limulus, Scorpio and Mygale. Quart. Journ. of microsc. Science, 1884, Bd. 24, p. 151.
- 22) Frédéricq, Composition saline du sang et des tissus des animaux marins. Livre jubilaire de la Soc. de méd. de Gand 1884, p. 271-279.
- 23) -, Influence du milieu ambiant sur la composition du sang des animaux aquatiques. Arch. de Zool., 2. Série, Bd. 3, 1885 (gleichlautend mit der vorigen Publikation).
- 24) Gotch and Laws, On the blood of Limulus Polyphemus. Report of the 54. Meeting of the British Association for the Advance of Science, 1885, p. 774-776.
- 25) Howell, Observations upon the chemical composition and coagulation of the blood of Limulus Polyphemus etc. John Hopkin's Univ. Circ. V, 1885, p. 4—5.
  26) Halliburton, On the blood of Decapod Crustacea. Journ. of Physiol., 6, 1885, p.
- 300-335.
  27) Mac Munn, On the presence of Haematoporphyrin in the integument of certain inver-
- tebrates. Journ. of Physiol., 7, 1886, p. 240-242. 28) Löwit, Ueber die Beziehungen der weissen Blutkörperchen zur Blutgewinnung. Ziegler's
- Beiträge 1889.
- 29) Haycraft u. Carlier, On invertebrate blood, removed from the vessels and entirely suroundet by oil. Proc. roy. soc. of Edinburgh, 15, 1889, p. 423-426.

30) Griffiths, On the blood of Invertebrates. Ebenda, 18, 1890-91, p. 298.

- 31) Cuénot, Études sur le sang et les glandes lymphatiques. Arch. de zool., 2. Série, Bd. 9, 1891, p. 71-90.
- 32) Heim, Sur la matière colorante blanc du sang des Crustacés. Compt. rend., Bd. 114, 1892, p. 772-774.

-, Études sur le sang des Crustacés décapodes. Thèsc, Paris 1892.

- 34) Hardy, The blood-corpuscles of the Crustacea. Journ. of Physiol., 13, 1892, p. 165 -- 190.
- 35) Halliburton, Lehrbuch der chem. Physiologie u. Pathologie, deutsch von Kaiser, 1893, p. 338-343.
- 36) Gruvel, Contribution à l'étude des Cirripèdes. Arch. zool. exp. (3), 1, 1893, p. 560 sf.
- 37) Owsjannikow, Ueber Blutkörperchen. Bull. Acad. Petersbourg, (5), 2, p. 365-382 (russisch: citiert nach Zool. Jahresber., 7, 1895).
- 38) Griffiths, Physiology of Invertebrates, London 1892, p. 137-141, 166-167, 176-181.
- 39) Botazzi, La pression osmotique du sang des animaux marins. Arch. ital. de Biologie, 28, 1897, p. 61-66.

40) Griffiths, Respiratory Proteids. London 1897, p. 24-28.

- 41) L. Frédéricq, La physiologie de la Branchie et la pression osmotique du sang de l'Ecrevisse. Bull. Acad. Belg., 35, 1898, p. 831-833.
- 42) -, Note sur le sang de l'Ecrevisse. Livre jubil. dédié à Charles van Bambeke, Bruxelles 1899.

43) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie 1900, p. 399.

44) Ch. Dhére, Le cuivre hématique et la capacité respiratoire de l'hémocyanine. Comptes rendus soc. biol., 52, 1900, p. 458.

45) F. Bottazzi, Contribution à la connaissance de la coagulation du sang de quelques animaux marins et des moyens pour l'empêcher. Arch. ital. de Biol., 31. März 1902.

### V. Das Blut der Insekten.

Gefässsystem

1. Das Blut der Insekten ist eine entweder farblose oder aber gelblich oder grünlich gefärbte Flüssigkeit, die regelmässig amöboide Blutzellen euthält; es bewegt sich in bestimmten Bahnen. Im Zusammenhange mit der ungemein reichen Verästelung des Respirationsapparates, der in Form luftführender Röhren (Tracheen) den Sauerstoff allen Organen direkt zuzuleiten vermag und sonach einen Teil der Funktionen übernimmt, die bei anderen Tieren dem Blute zufallen, erscheint der Cirkulationsapparat ausserordentlich vereinfacht und beschränkt sich im wesentlichen auf ein Rückengefäss, dem die Funktionen des Herzens zukommen. Dasselbe verläuft in der Medianlinie des Abdomens und zerfällt in zahlreiche, den Segmenten entsprechende Kammern. Durch ebensoviele Paare seitlicher Spaltöffnungen strömt während der Diastole das Blut aus der Leibeshöhle in die Kammern des Rückengefässes ein. Das Rückengefäss kontrahiert sich allmählich in der Richtung von hinten nach vorn und das aufgenommene Blut wird in der gleichen Richtung fortgetrieben. Die vorderste Kammer geht in eine Aorta über, die in der Mittellinie bis zum Kopfe verläuft. Aus der Aorta ergiesst sich das Blut frei in die Leibeshöhle, verteilt sich in derselben und strömt schliesslich zum Herzen zurück. Nur ausnahmsweise findet sich eine reichere Ausbildung des Gefässsystems\*).

Blutgewinnung

2. Die Gewinnung einer zur chemischen Untersuchung ausreichenden Menge Insektenblutes bietet einige Schwierigkeiten. Larven sind, wie es scheint, stets blutreicher, als die vollkommenen Insekten, die nur über eine sehr geringe Blutmenge verfügen. Nach Lehmann<sup>2</sup>) geht man bei Raupen einfach so vor, dass man die Haut am Bauche durchschneidet; es quillt sogleich ein glasheller, dickflüssiger, schwach grünlichgelb gefärbter Saft hervor. Landois 7) schnitt vollkommenen Insekten die Extremitäten an den Trochanteren ab; durch die Muskelkontraktion wurde eine geringe Menge Blut ausgepresst und auf einem untergelegten Objektträger aufgefangen; handelt es sich um Insekten, die mit Haaren oder Schuppen bedeckt sind, so empfiehlt es sich, diese epidermoidalen Gebilde vorher mit Hilfe einer Bürste zu entfernen, um einer hochgradigen Verunreinigung des Blutes durch dieselben vorzubeugen. Léon Frédéricq 10), der an den Larven des grossen Nashornkäfers (Oryctes nasicornis) arbeitete, verfuhr derart, dass er durch eine Incision am Rücken das grosse Rückengefäss anschnitt und vorsichtig eine feine Glaskanüle einführte, worauf sogleich das Blut

<sup>\*)</sup> Vergl. Claus, Lehrb. d. Zool., 4. Aufl., 1887, p. 496.

im Rohre aufstieg. Nach Krukenberg 12) liefert ein mittelgrosser schwarzer Wasserkäfer (Hydrophilus piccus), wenn man nach Abtragen der Flügel das Rückengefäss von oben anschneidet, 12-14 Tropfen reiner Lymphe.

3. Melanose. Das Insektenblut ist im Gegensatz zum Blute aller Melanose bisher besprochenen Tierklassen durch eine sehr auffallende Eigenschaft ausgezeichnet: das farblose oder schwach gefärbte Blut wird einige Zeit nach Verlassen des Körpers dunkelbraungrau bis schwarz. Die Schnelligkeit, mit der sich diese Veränderung (Melanose) vollzieht, variiert ausserordentlich. Krukenberg 12) sah die Melanose bei der Hämolymphe derselben Species (Hydropilus piccus), bald innerhalb weniger Minuten, bald aber erst nach Verlauf vieler Stunden auftreten; ja zuweilen konnte die Flüssigkeit 2 Tage lang unter Luftzutritt belassen werden, ohne einen dunkleren Farbenton anzunehmen. Auch wenn die Käfer vorher in ganz gleichartiger Weise ernährt worden waren (z. B. ausschliesslich mit gekochtem Fibrin), zeigten sich ähnliche Verschiedenheiten im Verhalten des Blutes.

Frédérica 10) nahm an, die Verfärbung des Blutes werde durch Sauerstoff bedingt. Dieser Angabe gegenüber betonte Krukenberg<sup>11</sup>) irrigerweise, die Melanose werde nicht durch die Einwirkung des Sauerstoffs, sondern vielmehr durch Kohlensäure eingeleitet. Während schnelle Zufuhr von Sauerstoffgas die Farbe des aus den Fussstümpfen eines lebenden Insektes hervorquellenden Blutes angeblich nicht verändere, bewirke die erste Kohlensäureblase sogleich eine tiefschwarze Färbung, die durch Schütteln mit Sauerstoff nicht rückgängig gemacht werden könne. Das Insektenblut erinnere in dieser Hinsicht an das Verhalten der Hämolymphe der Ascidien (Seescheiden).

Die Bedingungen, unter denen die Melanose auftritt, wurden weiterhin von Frédéricq 10) und Krukenberg 11, 12, 13) näher studiert. Es ergab sich, dass man die Melanose durch Lichtzutritt, nicht aber durch Erwärmen auf ca. 400 beschleunigen kann. Wird eine Larve oder ein entwickeltes Insekt, bevor man das Blut entnimmt, 1/4 Stunde auf 50°-55° erwärmt, so bleibt interessanterweise die Verfärbung des entleerten Blutes aus.

Auch wurde festgestellt, dass die Verfärbung der Hämolymphe von der Oberfläche her beginnt, dass sie durch Luftzutritt, durch Schlagen, durch Eintragen poröser Substanzen sowie durch Wasserzusatz gefördert, dagegen durch Sättigung mit Neutralsalzen und durch Zusatz von Säuren und Alkalien gehindert wird.

Der Verfasser<sup>21</sup>) vermochte kürzlich im Vereine mit H. Schneider festzustellen, dass die Verfärbung der Körperflüssigkeit der Insekten durch die Wirkung eines eigenartigen oxydativen Fermentes\*) einer "Tyrosinase" auf ein Chromogen hervorgerufen wird.

Kiemen von Crustaceen ein oxydatives Ferment nachweisen.

<sup>\*)</sup> Ueber das Vorkommen oxydativer Fermente bei wirbellosen Tieren ist wenig bekannt. Nachdem Giard (Compt. rend. soc. biol., 48, 1896, p. 483) darauf hingewiesen hatte, dass Guajaktinktur durch die Gewebe mancher Ascidien gebläut wird, vermochten Pièri u. Portier (Compt. rend., 123, 1896, p. 1314—1316) zu zeigen, dass die Kiemen und Fühler von Acephalen ein oxydatives Ferment enthalten, das Guajaktinktur bläut, eine wässrige Guajakollösung rötet, Hydrochinon zu Chinhydron oxydiert, jedoch Tyrosin nicht anzugreifen vermag.

Abelous u. Biarnès (Arch. de Physiol., 29, p. 277 u. Compt. rend. soc. biol., 1897, p. 175 u. 249) konnten in ähnlicher Weise in der Hämolymphe und in den Kiemen von Crusta einen ein oxydatives Ferment nachweisen.

Tyrisonase

Nachdem Bertrand in gewissen Pflanzen (Dahlien, Pilzen, Runkelrüben) die Gegenwert eines Fermentes nachgewiesen hatte, das Tyrosin unter Bildung dunkel gefärbter Produkte zu oxydieren vermag, entdeckte Biedermann\*) das Vorkommen einer Tyrosinase im Tierkörper und zwar im Darminhalte des Mehlwurmes (Tenebrio molitor).

und zwar im Darminhalte des Mehlwurmes (Tenebrio molitor).

Zur Abtrennung der Tyrosinase von dem Chromogen, sowie von den krystalloiden Bestandteilen des Insektenblutes diente folgendes Verfahren:

Als Ausgangsmaterial wurden meist Schmetterlingspuppen benutzt und zwar solche von Deiliphila elpenor und euphorbia. Durch Anstechen solcher Puppen erhält man meist etwa 1 ccm einer klaren hellgrün gefärbten Flüssigkeit. Dieselbe wurde im frischen Zustande durch Halbsättigung mit Ammonsulfat gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit halbgesättigter Ammonsulfatlösung gewaschen, dann scharf zwischen Filtrierpapier abgepresst und schliesslich in Soda 0,05% gelöst. Die so erhaltene Flüssigkeit erwies sich relativ reich an Tyrosinase (v. Fürth und Schneider<sup>21</sup>)].

Wird eine solche Fermentlösung mit wässeriger Tyrosinlösung versetzt und umgeschüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit erst violett, dann schwarz und schliesslich kommt es zur Abscheidung dunkler Flocken eines Melanins.

Die nähere Untersuchung dieses Melanins ergab, dass es sich um eine in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Alkalien und sogar in kochender starker Salzsäure unlösliche Substanz von der Zusammensetzung C 55,44 %, H 4,45 %, N 13,74 % handle. Auffallend ist der beim Schmelzen derselben mit Aeznatron auftretende indol- oder skatolartige Geruch.

Die Tyrosinase ist in ihrer oxydativen Wirkung keineswegs auf das Tyrosin beschränkt. Auch andere aromatische, mit Hydroxylen ausgestattete und leicht angreifbare Verbindungen, wie z. B. das Brenzkatechin, das Hydrochinon ebenso wie auch das Suprarenin (der blutdrucksteigernde Bestandteil der Nebennieren) werden von der Tyrosinase leicht oxydiert.

Chromogen

Auch das keinesfalls mit dem Tyrosin identische Chromogen des Insektenblutes, dessen Oxydation durch die Tyrosinase die "Melanose" bedingt, gehört anscheinend der aromatischen Reihe an. Hinsichtlich der Natur desselben konnte einstweilen nur soviel festgestellt werden, dass es sich um eine weder durch Phosphorwolframsäure noch durch Schwermetallsalze, ammoniakalische Silberlösung oder Bromwasser fällbar, in wasserhaltigem Alkoholäther lösliche Substanz handele.

In allerjüngster Zeit hat auch *Dewitz* <sup>22</sup>) die Dunkelfärbung der Hämolymphe von Fliegenlarven (Lucilia Caesar) auf ein Ferment zurückgeführt. Er fand, dass dasselbe durch längeres Erhitzen auf 70° zerstört und durch die Gegenwart von Essigsäure, Kalilauge, konzen-

Auf Grund der Guajacreaktion glaubt Portier (Thèse Paris 1897 u. Arch. de Physiologie. 9, 1897, p. 63) die Gegenwart oxydativer Fermente annehmen zu können: im schleimigen Hautsekrete von Cölenteraten, im Blute von Echinodermen, im Blute und den Tentakeln von Crustaceen, im Blute, Schleim und Mantel von Gastropoden, im Blute von Cephalopoden, im Mantel von Tunicaten u. s. w. \*) W. Biedermann, Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung I. Die Verdauung der Larven von Tenebrio molitor. Pflügers Archiv, 72, 1898, p. 105—162.

trierter Kochsalzlösung, Alkohol, Cvankalium, nicht aber durch Quecksilberchlorid 1% in seiner Wirkung beeinträchtigt wird.

Normaler Weise färben sich die zunächst hellen Fliegenpuppen kurz nach ihrer Verpuppung braun und es ist nun eine Feststellung von grossen biologischem Interesse, dass dieselben Agentien, welche die Verfärbung der Hämolymphe hindern, insbesondere aber der Abschluss Fermendes Luftsauerstoffes, auch das Nachdunkeln der Tegumente hintan-mentbildung halten. Bringt man die jungen Fliegenpuppen unter Wasser, derart dass sie nur zum Teile davon bedeckt werden, so wird nur jener Teil des Körpers der sich ausserhalb des Wassers befindet, dunkel. Auch mit Oel überzogene Puppen bleiben hell (Dewitz 22)). Junge Larven scheinen keine Tyrosinase zu enthalten.

Diese Versuche sprechen für die allgemeine Richtigkeit einer vom Verfasser<sup>21</sup>) auf Grund von Beobachtungen über die Pigmentbildung im Tintenbeutel der Cephalopoden geäusserten Vermutung hinsichtlich der Beteiligung tyrosinaseartiger Fermente bei der physiologischen Bildung melanotischer Pigmente. (Vergl. unten: Farbstoffsekretion der Cephalopoden und Pigmentbildung der Mollusken).

Beachtenswerter Weise hat übrigens Rengger 1) bereits im Jahre 1817 diesen Verhältnissen seine Aufmerksamkeit zugewandt. "Nimmt man den Nahrungssaft (Saft der die allgemeine Höhle des Körpers ausfüllt) von Raupen, die dem Einpuppen sehr nahe sind oder auch von frischen Chrysaliden und setzt ihn der atmosphärischen Luft aus, so zeigt sich bald auf der Oberfläche des Saftes ein schwarzes Häutchen und schwarze Flocken. Die schwarze Färbung dieser Flocken mag wohl eine weitere Oxydation durch den Sauerstoff sein, woher auch das Schwarzwerden der neugebildeten Chrysaliden kommt. Bei dem Nahrungssafte jüngerer Raupen zeigt sich diese schwarze Färbung nicht so schnell."

4. Gerinnung. Das Insektenblut gerinnt spontan. Die Gerinnung Gerinnun wird durch Schlagen sehr beschleunigt und auffälligerweise, nach den übereinstimmenden Angaben von Frédéricq 10) und Krukenberg 12), durch Sättigung des Blutes mit Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat nicht gehindert. Zusatz von destilliertem Wasser bewirkt einen voluminösen flockigen, Natronlauge einen gallertigen, verdünnte Essigsäure einen spärlichen, leicht im Ueberschusse löslichen Niederschlag. Auf Zusatz von Aether gesteht das Blut zu einer käsigen Masse, die sich nach Krukenberg's Behauptung sogleich wieder verflüssigt (?), wenn der Aether

verdunstet.

Beim Erwärmen koaguliert Insektenblut bei 61-75°. Krukenberg glaubte drei Gerinnungen innerhalb dieses Temperaturspatiums beobachtet zu haben, und nahm daher die Gegenwart von drei verschiedenen Eiweisskörpern an. Neben einem Fibrinogen scheint es sich um Globulinartige Substanzen zu handeln (vergl. auch Graber 8) und Poulton 14).

Nach Beobachtungen von Landois 4) schiessen Blutkrystalle 5. Blutkrystalle. aus Insektenblut beim einfachen Eindunsten auf dem Objektträger, eventuell unter Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol, reichlich Krystalle organischer Natur an. Die Krystalle verbrennen unter Entwickelung von Ammoniak und hinterlassen nur sehr wenig Asche, in der keine

krystallinische Struktur mehr erkennbar ist. Sie schwimmen im Wasser, in dem sie unlöslich sind. In Essigsäure sind die Krystalle schwer löslich; in Mineralsäuren erfolgt Quellung und Zerfall zu seinkörnigen Massen.

Landois will im Blute von Agrotis segetum (der sogenannten Saateule) direkt beobachtet haben, wie sich der Inhalt von Blutzellen in Krystalle umwandelte. Der Vorgang war zuweilen derart, dass der Zellinhalt von einer grossen Menge kleiner Krystallstäbchen durchsetzt schien, die sich dann unter Abplattung der äusseren Zellformen parallel aneinander fügten, derart, dass schliesslich ein Krystall von der Grösse der ursprünglichen Zelle in regelmässiger hexagonaler Säulenform entstand. Oder aber setzten sich Nädelchen in radiärer Stellung in grosser Menge aussen an die Blutzellen an, derart, dass Stechapfelformen zustande kamen. Anscheinend handelte es sich in letzterem Falle um den Austritt von Zellinhalt auf exosmotischem Wege. Dort wo Blutzellen Einrisse zeigten, setzten sich jedoch bemerkenswerterweise keine Krystalle an. -Auch ausser Zusammenhang mit den Blutzellen konnte die Abscheidung von Krystallbüscheln beobachtet werden. Es gelang Landois Blutkrystalle, die zum Teile schön ausgebildet und charakteristisch geformt waren, aus dem Blute einer Anzahl anderer Insektenarten zu erhalten. Werden die Blutzellen nach Zusatz von konzentrierter Natriumsulfatlösung zum Insektenblute abfiltriert und sodann mit Wasser extrahiert, so geht ein durch Einleiten von Kohlensäure fällbares Globulin in Lösung. Landois nimmt an, dass ein Globulin, welches sowohl in den Blutzellen, als auch im Blutserum vorkomme, der krystallisierbare Anteil des Insektenblutes sei. Ein Beweis für diese Annahme wurde jedoch nicht erbracht.

In neuester Zeit hat F. N. Schulz 20) in Jena eine Nachprüfung dieser Angaben vorgenommen. "Ich habe", schreibt Schulz, "in der That Krystallbildungen bekommen, die mit den zahlreichen von Landois gegebenen Abbildungen übereinstimmen. Ich habe konstatieren können, dass ein grosser Teil der Krystalle sicher nicht Eiweiss ist. Es bilden sich grosse Krystalle von Calciumphosphat. Harnsäurekrystalle zum Teil sicher aus verletzten malpighischen Gefässen stammend, sind häufig. Ausserdem konnte ich Krystalle einer organischen Substanz in verhältnismässig reichlichen Mengen erhalten, die im mikroskopischen Bilde dem Tyrosin zum Verwechseln ähnlich waren, aber weder mikrochemisch noch makrochemisch die bekannten Tyrosinreaktionen (Millon, Piria) Auch mit keinem anderen für gewöhnlich aus dem Tierkörper isolierbaren organischen Extraktivstoffe waren dieselben identifizierbar. Dieselben gaben keine der gewöhnlichen Eiweissreaktionen, waren auch nicht mit Alkohol koagulierbar. Einen Teil der von Landois gegebenen Abbildungen halte ich für Austrocknungsfiguren. Nach den mitgeteilten Beobachtungen ist es durchaus möglich, dass unter den von Landois beobachteten Krystallbildungen auch Krystalle einer Eiweissart sich befunden haben. Ein Beweis hierfür ist aber bisher nicht erbracht worden."

Schliesslich sei erwähnt, dass Graf Solms-Laubach im Blute von Seidenraupen zahlreiche farblose Gebilde fand, die er für Proteïnkrystalloide hielt (Schimper<sup>9</sup>).

6. Hāmoglobin. Dieser Farbstoff, der im Blute der niederen Hāmoglobin Crustaceen, wie wir gesehen haben, eine grosse Rolle spielt, tritt in der Insektenklasse des Arthropodenkreises ganz in den Hintergrund. Das Hämoglobin wurde, wie es scheint, bisher nur im Blute einiger weniger Insekten gefunden. Es sind dies die Larven von Musca, sowie diejenigen einer Mückengattung, Chironomus, die in stehenden Gewässern leben und ihrer schön roten Farbe wegen in England den Namen "Bloodworm" führen. Rollet³) zeigte im Jahre 1861 (durch Darstellung der Teichmann'schen Häminkrystalle u. s. w.) dass sich im Blute der Chironomuslarven derselbe Farbstoff wie bei Wirbeltieren, und zwar im Blute gelöst, nicht aber an zellige Elemente gebunden, findet. Damit wurde der früher verbreitete Irrtum beseitigt, das "Hämatin" sei in seinem Vorkommen auf die Wirbeltierreihe beschränkt. Die Angaben Rollet's wurden später von Lankaster', bestätigt.

Auffallenderweise führen nicht einmal die Larven aller Chironomusarten Hämoglobin; die Mehrzahl derselben ist, gleich anderen Mückenarten, ungefärbt. Wir begegnen hier also ähnlichen Verhältnissen, wie bei den hämoglobinführenden Mollusken, wo auch nahe Verwandte sich in Bezug auf dieses physiologische Moment in weitgehender Weise von-

einander unterscheiden.

7. Quantitative Zusammensetzung. Zum Schlusse mögen, voll-Quantitative ständigkeitshalber, noch einige analytische Daten Platz finden. Nach setzung Griffiths 16) enthält das Blut einiger Lepidoptereu (Pontia, Noctua, Vanessa, Smerinthus, Acherontia) und Coleopteren (Lucanus, Dytiscus):

```
Wasser 88,09-88,49 \, {}^{6}/_{0}
Eiweiss 7,89-8,20 \, ,
Salze 3,46-4,00 \, ,
```

Die Blutgasanalyse ergab in 100 ccm Blut:

```
16,21—17,24 ccm Sauerstoff
32,92—34,97 " Kohlensäure
1,09— 2,35 " Stickstoff
```

Die Blutasche enthielt:

#### Litteratur.

2) Lehmann, Lehrbuch der physiologischen Chemie, II. Aufl., 1853, 2. Bd., p. 222.

14, 1864, p. 55—70.

<sup>1)</sup> J. R. Rengger, Physiologische Untersuchungen über die tierische Haushaltung der Insekten. Tübingen 1817.

 <sup>3)</sup> Rollet, Zur Kenntnis der Verbreitung des Hämatins. Untersuchungen zur Naturlehre von Moleschott, 8, 1861, p. 531-544.
 4) Landois, Beobachtungen über das Biut der Insekten. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie,

<sup>5)</sup> Lankaster, Preliminary notice of some observations with the spectroscope on animal substances. Journ. of Anat. and Physiol., 2, 1868, p. 114.

- 6) -- Abstract of a report on the spectroscopic examination of certain animal substances, Journ. of Physiol., 3, 1870, p. 119-129.
- 7) A. J. van Rossum, Ueber die Flüssigkeit der Cimbexlarven. Zeitschrift für Chemie (N. F.), 7, 1871, p. 423-424.

  8) V. Graber, Blut der Insekten. Wiener Anzeiger 1871, p. 2 (cit. Chem. Centralblatt
- 1871, p. 88).
- 9) Schimper, Untersuchungen über die Proteinkrystalloide der Pflanzen. Inaug.-Diss., Strassburg 1878, p. 60.
- 10) L. Frédéricq, Sur le sang des Insectes. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, III. Série,
- Bd. 1, 1881, p. 487—490.

  11) Krukenberg, Weitere Belträge zum Verständnis und zur Geschichte der Blutfarbstoffe bei den wirbellosen Tieren. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abtlg., 1881, p. 49-57.

  12) — Ueber die Hydrophiluslymphe. Verh. des med.-naturwiss. Vereines zu Heidelberg,
- N. F., 3, 1881, p. 79—88.
- 13) Zur Kenntnis der Serumfarbstoffe. Sitzungsber. der Jenaischen Gesellschaft für Medizin u. Naturwiss. 1885.
- 14) Poulton, The essential nature of the colouring of the Phytophagous Larvae. Proc. Roy. Soc., London, 38, 1885, p. 294-296.
- 15) L. Frédéricq, La respiration de l'oxygène dans la série animale. Revue Scientifique, 28, 2. Teil, Okt. 1881, p. 560. Vergl. auch: Bull. Acad. Belg., 2. Serie, Bd. 1.
   16) A. B. Griffiths, On the blood of the Invertebrata. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 18,
- p. 291; ibid., 19, p. 123-126. Vergl. auch: Physiology of Invertebrata 1892, p. 131-137, 157-166. Respiratory Proteïds, 1897, p. 17-24.
- 17) Halliburton, Lehrbuch der chemischen Physiologie, deutsch von Kaiser, Heidelberg 1893, p. 344—346.
- 18) L. Frédéricq, Note sur le sang et la respiration des vers à soie. Travaux du laboratoire de Léon Frédéricq, 5, 1895, p. 196-198 (cit. Hermann's Jahresber. für Physiologie, 4, p. 276).
- 19) Cuenot, Études physiologiques sur les Orthoptères. Arch. de biologie, 14, 1895, p. 293-341.
- 20) F. N. Schulz, Die Krystallisation von Eiweissstoffen. Jena, Gustav Fischer, 1901,
- p. 34-35. 21) O. v. Fürth u. H. Schneider, Ueber tierische Tyrosinasen und ihre Beziehungen zur Pigmentbildung. Hofmeister's Beitr. z. chem. Physiologie, 1, 1901, p. 229-242.
- 22) /. Dewitz, Recherches experimentales sur la métamorphose des Insects. Compt. rend. soc. biol., 54, p. 44-45, 24. Januar 1902.

### VI. Das Blut der Tunicaten.

1. Der Cirkulationsapparat dieser merkwürdigen Organismen, die Cirkulationsapparat bekanntlich lange Zeit wegen einer gewissen äusseren Aehnlichkeit als "Molluskoide" den echten Mollusken angereiht, später wegen wichtiger ontogenetischer Momente mit den Wirbeltieren als Chordonier vereinigt wurden und über deren Stellung in der Tierreihe die Meinungen gegenwärtig noch weit auseinandergehen, zeigt ziemlich primitive Verhältnisse.

> Bei den Tunicaten findet sich ein an der Ventralseite des Darmes gelegenes Herz, das lebhafte, von dem einen nach dem anderen Ende hin fortschreitende Kontraktionen ausführt. Der Kontraktionsmodus des Herzens zeigt eine Eigentümlichkeit, der man sonst nirgendswo im Bereiche der Tierreihe begegnet: das Herz wechselt die Richtung der Kontraktionen derart, dass nach einem kurzdauernden Stillstande des Herzens die Richtung der Blutströmung umgekehrt wird. "Nachdem das Herz einige Zeit alles Blut nach der Kieme getrieben hat, ruht es

auf kurze Zeit aus und beginnt dann seine Thätigkeit in entgegengesetzter Richtung, indem es das Blut von der Kieme weg nach dem Magen pumpt" (Herlwig 10). Die vom Herzen ausgehenden Blutgefässe leiten das Blut in ein netzartiges Lakunensystem der Leibeshöhle, dem man jedoch nicht besonders ausgebildete Wandungen beilegen darf (vergl. Claus 7).

2. In den Gefässen und Lakunen der Ascidien cirkuliert eine von Blutzellen zahllosen Zellen erfüllte Flüssigkeit. Man kann die Blutzellen am lebenden Tiere beobachten, wenn man ein transparentes Individuum unter das Mikroskop bringt. Die Blutzellen sind zuweilen gefärbt und können in diesem Falle den durchsichtigen Tieren ihre Allgemeinfärbung erteilen; so bei Ascidia sanguinolenta, bei der die feinsten Gefässe des Mantels durch diese natürliche Injektionsmasse sichtbar gemacht werden. Lebhaft rot gefärbte Zellen wurden von Rouget?) im Blute zahlreicher Ascidienarten beobachtet; dieser Autor fund den Farbstoff der zelligen Elemente die oft maulbeerförmig aus Körnern zusammengesetzt erscheinen und in einem farblosen Serum schwimmen, nicht veränderlich durch die Einwirkung von Alkohol, Aether und Wasser; dagegen wird derselbe von Alkalien zerstört, von Säuren in Orangegelb

umgewandelt.

Verschwinden gebracht.

In neuerer Zeit hat Cuénot 8) die Blutzellen der Tunicaten genauer studiert; er sammelte das Blut mit grosser Sorgfalt, indem er durch Incision des Pericards das Herz freilegte und dessen Inhalt mit Hilfe einer feinen Glaspipette durch Aspiration entnahm. Auch Cućnot fand das Blutserum farblos. Lässt man das Blut eine Zeit lang stehen, so setzen sich die teilweise gefärbten Blutzellen ab und können durch Dekantation isoliert werden. Bei Ascidia mentula fanden sich neben den gewöhnlichen, durch kleine grünliche Körnchen charakterisierten Amöbocyten, noch fetthaltige, sowie auch durch Vakuolen ausgezeichnete Zellen, ferner aber Amöbocyten, die eine orangegefärbte Substanz enthielten. Dieser Farbstoff wird weder durch Osmiumsäure geschwärzt noch durch Zutritt von Luft und Licht verändert (s. u.). Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und schwachen Säuren, wird jedoch durch längeres Verweilen unter Alkohol sowie durch die protrahierte Einwirkung von Mineralsäuren und kochendem Wasser zum

3. Das Blut mancher Ascidienarten zeigt nach Verlassen des Chromogen Körpers eine sehr auffallende Veränderung, indem es eine tiefblaue des Ascidien-Färbung annimmt. Diese Erscheinung wurde bereits im Jahre 1847 von Harless 1) beschrieben. Ein ernstlicher Versuch, das Chromogen zu isolieren, scheint aber noch auszustehen.

Harless schildert den Vorgang folgendermassen: "Schneidet man die lederartige Bedeckung der Ascidia mamillaris an und entleert so die Blutgefässe ihres Inhaltes, so erhält man eine wasserhelle Flüssigkeit, die nach Ablauf einiger Minuten an der Luft tiefblau wird; ebenso erscheint auch nach längerer Zeit die ganze Hautbedeckung, indem der Inhalt der Blutgefässe durchschimmert. Das Blut färbte sich durch Einleiten von Sauerstoff oder Stickstoff nicht blau; aber schon die ersten Blasen Kohlensäure riefen eine dunkelblaue Färbung hervor,

die um so intensiver wurde, je länger das Gas einwirkte. Als nun Sauerstoff längere Zeit in dieses blaue Blut geleitet und damit geschüttelt wurde, verschwand die blaue Farbe wieder, doch so farblos, wie vor Zuleitung von Kohlensäure konnte es nicht wieder erhalten werden. Alkohol und Aether riefen in dem farblosen Blute augenblicklich das tiefe Blau hervor."

Die Angaben von Harless wurden später von Krukenberg 3, 4, 5, 6) nachgeprüft und im wesentlichen bestätigt. Er widerspricht Harless bezüglich der Angabe, dass es gelinge, das durch Kohlensäure blau gewordene Blut durch Einleiten von Sauerstoff wieder zu entfärben\*). Krukenberg stellte fest, dass das Chromogen nicht dem Blutplasma, sondern den Blutzellen angehöre. Werden die Blutzellen sogleich abfiltriert, so sieht man, dass das farblose Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure sich nicht verändert, während der Filterrückstand in einer Kohlensäureatmosphäre eine dunkelblaue Färbung annimmt.

Da Krukenberg 6) bemerkt hatte, dass das gelbe Blut von Ascidia fumigata sich beim Stehen an der Luft von der Oberfläche her blau färbt und dass in einigen Fällen nicht nur Einleiten von Kohlensäure, sondern auch Schütteln mit Sauerstoff die Blaufärbung veranlasste, gelangte er zur Vermutung, die Blaufärbung sei in letzter Linie durch Sauerstoffaufnahme bedingt; der Einfluss der Kohlensäure sei auf eine zerstörende Wirkung derselben auf ein "Reduktionsferment" zurückzuführen.

Das Blutchromogen scheint unter den Ascidien nicht allgemein verbreitet zu sein. Krukenberg 3) vermisste es sowohl im Blute von Cione intestinalis als auch bei Botryllus violaceus.

Wie ersichtlich, fehlt für die Beurteilung der chemischen Natur des Chromogens jeder Anhaltspunkt; ebensowenig ist es klargestellt, durch Vorgänge welcher Art seine Umwandlung in den blauen Farbstoff erfolgt; ob es sich thatsächlich um einen oxydativen Vorgang handelt, ob fermentative Einflüsse mit im Spiele sind, ob hier eine Analogie mit der "Melanose" des Insektenblutes vorliegt, u. s. w. - Bei der kolossalen Verbreitung mancher Ascidienarten könnte die Materialbeschaffung für eine chemische Bearbeitung des Gegenstandes keinen Schwierigkeiten begegnen. Selbstverständlich käme für derartige Untersuchungen nur frisches Tiermaterial in Betracht.

Transport

4. Krukenberg 5) hielt das Ascidienblut für so eiweissarm, dass er materials meinte, bei den Ascidien werde das Nährmaterial nicht in gelöster Form durch den Säftestrom den Zellen zugeführt, sondern gehe, ohne Vermittelung des Blutes, direkt aus einer Zelle in die andere über. Diese Annahme ist unberechtigt, da die Voraussetzung derselben, ein auffallend geringer Eiweissgehalt des Blutes, nicht zutrifft. Nach Cuénot 8) enthält Ascidienblut etwa 3 % Eiweiss. Eine wichtige Rolle scheint den Blutzellen bei den Ernährungsvorgängen zuzufallen. Man sieht diese vielfach durch Diapedese die Gefässe verlassen und in die Organe eindringen; so erscheint denn die Annahme nicht unplausibel, dass sie am Transporte des Nährmaterials wesentlich beteiligt sind. Nach Cuénol dienen die Blutzellen auch als Reservoorgane, in denen bei günstigen Er-

<sup>\*)</sup> Die Entfärbung gelingt leicht durch Kochen mit Salzsäure [Krukenberg 6)].

nährungsverhältnissen Vorräte aufgespeichert werden, um dann während schlechten Zeiten dem Organismus als Nahrung zu statten zu kommen.

5. Cuénot nimmt an, das Bluteiweiss der Ascidien diene nur der Respirato-Ernährung, nicht aber der Anhäufung von Sauerstoff. Bei den Achroglobin meisten Arten vollziehe sich die Atmung durch direkten osmotischen Austausch zwischen Blut und Luft, ohne dass, nach Analogie mit dem Hämoglobin, ein intermediäres Agens eingeschaltet wäre; durch die grosse respiratorische Oberfläche der Kiemen sei eine solche Vereinfachung der Lebensvorgänge ermöglicht. Gegen die Berechtigung dieser Auffassung spricht jedoch der Umstand, dass es Griffiths 9), wie es scheint, thatsächlich gelungen ist, ein solches "intermediäres Agens", das als Sauerstoffvehikel fungiert, im Blute von Tunicaten aufzufinden. Es handelt sich um eine farblose, globulinartige Eiweisssubstanz, die Griffiths "y-Achroglobin" nennt und mit ähnlichen Substanzen vergleicht, die nach demselben Darstellungsverfahren aus dem Blute verschiedener Mollusken (Pinna, Patella, Chiton) isoliert werden konuten (s. oben). Das Tunicatenglobin vermag angeblich eine sehr beträchtliche Sauerstoffmenge aufzunehmen (100 g sollen bei 0 o und 760 mm Druck eine Menge von 149 ccm Sauerstoff absorbieren). Diese Sauerstoffverbindung dissociert im Vakuum, ebenso wie auch analoge mit Kohlenoxyd, Methan und Methylen hergestellte Produkte. Als ungefährer Ausdruck der quantitativen Zusammensetzung dieses Eiweisskörpers sei die Formel C<sub>721</sub>H<sub>915</sub>N<sub>194</sub>SO<sub>188</sub> angeführt. Die specifische Drehung be $tragt[a_n] = -63^{\circ}$ .

#### Litteratur.

- t) Harless, Ueber das blaue Blut einiger wirbelloser Tiere und dessen Kupfergehalt. Müller's Archiv 1847, p. 148-156.
- 2) Rouget, Note sur l'existence de globules de sang colorés chez plusieures espèces d'animaux invertebrés. Journ. de la Physiol., 2, 1859, p. 660-670.
- 3) Krukenberg, Das Chromogen in den Blutkörperchen einiger Ascidien. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abtlg., 1880, p. 100-104.
- 4) Weitere Beiträge zum Verständnis und zur Geschichte der Blutfarbstoffe bei den wirbellosen Tieren. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abtlg., 1881, p. 49-57.
- 5) Zur vergleichenden Physiologie der Lymphe, Hydro- und Hämolymphe. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abtlg., 1882, p. 92-93.
  6) -- Die Pigmente. Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abtlg., 1882, p. 48-51.
- 7) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1887, p. 628, 633.
- 8) Cuenot, Études sur le sang et les glandes lymphatiques. Arch. de zool. expérim., 2. Série, Bd. 9, 1891, p. 56-70.
- 9) Griffiths, Sur la y-Achroglobine, nouvelle Globine respiratoire. Compt. rend., 115, 1892, p. 738-739.

\_\_\_\_\_

10) Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 5. Aufl., 1900, p. 286.

## VI. Vergleich des Wirbeltierblutes mit dem Blute der Wirbellosen.

1. Das Wirbeltierblut kann gewissermassen als ein flüssiges Gewebe betrachtet werden. Es besteht aus einer Flüssigkeit, in der eine grosse Anzahl roter und weisser Blutzellen suspendiert sind und die ausserdem noch die sog. Blutplättehen führt.

Rote Blut-

Verbreitung

Die roten Blutkörperchen sind bekanntlich beim Menschen körperchen und den Säugetieren (mit Ausnahme des Lamas, Kameels und deren Anverwandten) runde, bikonkave Scheiben, die weder einen Kern noch eine Membran besitzen. Bei den Vögeln, Reptilien, Amphibien und Fischen (mit Ausnahme der Cyclostomen) sowie auch bei den Lamas und Kameelen sind die meist elliptischen, bikonkaven Blutzellen kern-

Die Farbe des Wirbeltierblutes rührt von Hämoglobin her, das

des Hāmoglobins in an die genannten zelligen Elemente gebunden ist.

Preyer hat den Satz aufgestellt, dass sich Hämoglobin bei allen Wirbeltieren finde. Diese Regel ist nicht ohne Ausnahme; das Hämoglobin scheint einerseits bei Amphioxus, andererseits bei den Leptocephaliden ganz zu fehlen. (Ray Lankaster, Proc. Royal Society

24, 1872, p. 71.)

Die Leptocephaliden sind nun allerdings nicht vollentwickelte Organismen, sondern Larvenzustände aalartiger Fische, die früher als besondere Arten beschrieben worden sind. Es sind Tierchen von so vollkommener Durchsichtigkeit, dass man mit ihrem Leibe bedeckte Buch-Die Fischehen sind mit Ausnahme der schwarzstaben lesen kann. geränderten Augen farblos. Ihr Blut enthält einerseits farblose, amöboide Blutzellen, andererseits aber farblose, kernhaltige elliptische Blutkörperchen, die genau denjenigen gleichen, die bei anderen Fischen die Träger des Hämoglobins sind. Vom biologischen Standpunkte interessant ist die Lebenszähigkeit dieser Tierchen. Sie bleiben stundenlang ausserhalb des Wassers am Leben und erholen sich, wieder in Seewasser gebracht, vollkommen.

Werfen wir nun einen Rückblick auf die Verbreitung des Bluthämoglobins in der Tierreihe und auf die Art seines Auf-

tretens.

Ray Lankaster hatte angenommen, dass bei den niedersten Tierklassen (Protozoen, Cölenteraten, Echinodermen) das Hämoglobin ganz fehle. -- Später wurde aber bei einigen Echinodermen Hämoglobin entdeckt, und zwar im Wassergefässsystem eines Schlangensterns und in der Perivisceralflüssigkeit einer Seewalze; in beiden

Fällen fand sich der Farbstoff an zellige Elemente gebunden.

Eine grosse Rolle spielt das Hämoglobin bei den Würmern. wurde im Blute zahlreicher Chätopoden, bei einigen Gephyreen, Nemertinen und Hirudineen angetroffen. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle findet es sich im Plasma gelöst; bei einigen Würmern (Glycera, Capitella, Phoronis, Drepanophorus u. a.) wurde es dagegen in Verbindung mit zelligen Elementen beobachtet. Es hat sich, wie oben auseinandergesetzt worden ist, bisher kein Gesichtspunkt ergeben, von

dem aus eine Erklärung für die unregelmässige Verbreitung dieses Blutfarbstoffes im Tierkreise der Würmer versucht werden könnte.

Im Gegensatze zu den Würmern tritt das Hämoglobin bei den Mollusken ganz in den Hintergrund. Es wurde nur im Blute einiger weniger Arten aufgefunden; bei einer Lungenschnecke (Planorbis corneus) sowie bei einigen Muscheln (Arca tetragona, Solen legumen u. a.) und zwar bei der ersteren im Plasma gelöst, dagegen bei den letzteren an zellige Elemente gebunden.

Sehr verbreitet findet sich wiederum das Hämoglobin bei den Crustaceen. Während es bei den höher organisierten Repräsentanten dieser Klasse vermisst wird, begegnet man ihm häufig bei niederen Crustaceen; so wurde es im Blute gewisser Branchiopoden, Ostracoden und Copepoden angetroffen, und zwar in allen diesen Fällen im Plasma

gelöst, nicht aber an Zellen gebunden.

Bei den Insekten ist die Verbreitung des Hämoglobins eine so beschränkte, dass es bisher - soweit bekannt - nur im Blute zweier Vertreter dieser Klasse beschrieben worden ist, nämlich im Blutplasma der Larven von Cheironomus und Musca domestica.

Ueber das Auftreten des Hämoglobins bei Tunicaten scheinen

keine Angaben vorzuliegen.

Angaoen vorzunegen.

2. Es herrscht, dem Gesagten zufolge, scheinbar ein so hoher Grad Biologische Bedeutung von Willkür in Bezug auf Verbreitung und Lokalisation des Hämoglo-des Hämobins in der Tierreihe, dass in Anbetracht des gegenwärtig noch allzu geringen Einblickes in die physiologisch-chemischen Lebensbedingungen wirbelloser Tiere eine Deutung der hier ausschlaggebenden biologischen Faktoren kaum ernstlich versucht werden kann.

Vielleicht treffen Lankaster und Cuénot (s. Hämoglobin bei Mollusken) im grossen und ganzen das Richtige, wenn sie annehmen, das Hämoglobin komme dort vor, wo die Notwendigkeit einer Erleichterung der Oxydationen gegeben sei. So sehen wir z. B. unter den Lamellibranchiaten das Hämoglobin bei dem thätig bohrenden Solen legumen auftreten, dessen Aktivität wohl einen regeren Ablauf der oxydativen Vorgänge erfordert. - Allerdings lässt es sich nicht erklären, warum anderen Solen-Arten diese Eigenschaft fehlt. - Bei Planorbis, dem, wie es scheint, einzigen hämoglobinführenden Gastropoden, bei niederen Crustaceen, beim Anneliden Tubifex, bei den Larven von Chironomus wäre nach Lankaster's Meinung der relative Mangel an Atemluft für das Auftreten des Hämoglobins verantwortlich zu machen, da alle diese Tiere in stagnierenden Pfützen leben.

Man wird wohl gut daran thun, auf eine Diskussion dieser Frage zu verzichten, solange nicht eine weitere Ausgestaltung der Biochemie niederer Tiere das nötige Thatsachenmaterial geliefert hat, welches hier, wie überall, die Voraussetzung aller biologischen Erörterungen

bilden muss.

Es sei hier schliesslich noch auf die Auffassung van Benedens (vergl. Hämoglobin bei Crustaceen) hingewiesen, derzufolge dort, wo eine hämoglobinführende Flüssigkeit in einem geschlossenen Blutgefässsystem cirkuliert, wie bei gewissen Anneliden und Crustaceen, dieselbe funktionell den roten Blutkörperchen der Wirbeltiere, nicht aber dem Blutplasma an die Seite zu stellen sei.

Verbreitung der respiratorischen Proteide.

	Echinodermen	Würmer	Moffusken	Cristaccen	Andere Arthropoden	Tumenten
Hamogholeis	Ophiactis virens Eine Holotharienant	Châtopolen: Lumbriculus Nais Nais Chactegaster Enchytrachus Estaice Circhatalus Nercis Trochella Trochella Trochella Trochella Arbitex Arenicela Limudrilus Giyrera Capitella Aphrodite Cicphyreen: Phoromis Thallssenna Hamingia Nemerimon: Polia Drepanaphorus Amphiporus Hiradineen: Nephelis Hiradineen: Nephelis Hiradineen: Nephelis Hiradineen: Nephelis Hiradineen:	Platertés corneus Area tetragona " trapezia " larbata?" " Noë? Cardina neuleata Solen legannen Poronya granniala Tellma planuta Cardin aenleata Pertunculus giyei- nueus-	Branchiepoden: Daphna Apris Artemia Reauchipus Ostracoden Cyptis Copyriden: Lornanthropus Clavella Congoricola	Chiromonus Musen	
Hämoçyanin		-	Lameliforanchier Mytitus Arrodouta Unio Myn Pecton	Stomatopoden:		

				100
				Ascidien
Scorpione Araneiden: Epeira Tegenaria Pholeus				
Dekapoden: Astacus Astacus Homarus Nophrops Palinurus Maja Cancer Carcinus Eryphia Callinectes				
Gastropoden: Ifelix Limnacus Ariseurella Priseurella Paludina Haliotis Turbo Murex Cassidaria Triton Cyclostoma Scaphander Cephalopoden: Octopus Sepia Eledone Loligo				Lamellibranchier: Pinna Gaetropoden: Patella Chiton Doris
		Chātopoden: Sabella Siphonostomum Chloronema Branchiomma Spirographis	Gephyreen: Phascolosoma Sipunculus	
	Echiniden: Sphaerechinus Echinus Strongylocentrotus u. a.			
Hämocyanin	Echinochrom	Chlorcruorin	Hämerythrin	Achroglobine

Respirato-

3. Bei jenen Tieren, denen das Hämoglobin mangelt, scheint seine stoffe und Funktion vielfach durch andere "respiratorische Farbstoffe" vertreten zu werden. In diese Kategorie gehört wohl das Echinochrom der Echinodermen, das Chlorocruorin und Hämerythrin der Würmer, sowie das Hämocvanin der Mollusken und Crustaceen. naue Studium dieser Substanzen bietet, wie wir gesehen haben, ein weites Feld für künftige physiologisch-chemische Untersuchungen, denen eine Klarstellung der biologischen Rolle und Bedeutung dieser Substanzen vorbehalten bleibt.

> Aus den Angaben von Griffith's geht hervor, dass die respiratorische, sauerstoffbindende Funktion des Blutes durchaus nicht immer an Substanzen geknüpft ist, die durch auffallende Färbungen ausgezeichnet Respiratorische "Achroglobine" wurden bisher im Blute einiger Mollusken und Tunicaten beobachtet. Zweifellos wird man solchen sauerstoffbindenden farblosen Eiweisssubstanzen in diesen und anderen Tierkreisen bei aufmerksamer Beobachtung häufig begegnen und wird man, bei weiteren Untersuchungen über die respiratorische Funktion des Blutes der Wirbellosen, in höheren Grade auf Verbindungen dieser Art zu achten haben, als dies bisher geschehen ist.

Plasma-Eiweisskörper

4. Das Blutplasma der Wirbeltiere enthält bekanntlich im der Wirbel-wesentlichen 3 Kategorien von Eiweisssubstanzen: das Fibrinogen,

Serumglobulin und Serumalbumin.

Das Fibrinogen besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Globuline; es ist eine koagulable, in verdünnten Neutralsalzlösungen lösliche, in Wasser unlösliche Eiweisssubstanz, deren Lösungen durch Verdünnen mit Wasser sowie durch Dialyse gefällt werden. Auch Einleiten von Kohlensäure in die salzarme Lösung bewirkt Fällung. Die Koagulation des Fibrinogens erfolgt bei 52-56°; Sättigung mit Natriumchlorid bewirkt vollständige Fällung. Auch werden Fibrinogenlösungen bereits durch das gleiche Volumen einer gesättigten Natriumchloridlösung gefällt. Das Fibringen unterscheidet sich von anderen Globulinen dadurch, dass es unter gewissen Verhältnissen in eine geronnene Modifikation, das Fibrin, übergeht, so bei der spontanen Gerinnung des Blutes, sowie auch bei der Gerinnung einer Fibrinogenlösung auf Zusatz von Fibrinferment.

Auch das Serumglobulin hat die allgemeinen Eigenschaften der Globuline. Es unterscheidet sich vom Fibrinogen, abgesehen von der Unfähigkeit, spontan zu gerinnen, unter anderem dadurch, dass seine Lösungen bei etwa 75 % koagulieren, sowie durch den Umstand, dass sie durch Sättigung mit Natriumchlorid unvollständig, durch das gleiche Volumen gesättigter Kochsalzlösung aber gar nicht gefällt werden. Dagegen werden Serumglobulinlösungen durch Sättigung mit Magnesiumsulfat, sowie auch durch Zusatz des gleichen Volumens einer gesättigten Ammonsulfatlösung vollständig gefällt. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass das Serumglobulin als keine einheitliche Substanz anzusehen ist, sondern vielmehr aus einem Gemenge mehrerer Eiweisskörper besteht (E. Fuld u. K. Spiro, Burkhardt, Marcus\*)).

<sup>\*)</sup> E. Fuld und K. Spiro, Ueber die labende und labhemmende Wirkung des Blutes. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 31, 1900, p. 132-155. — Burkhardt, Archiv

Das Serumalbumin besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Es ist in Wasser löslich; seine Lösungen werden weder durch Verdünnen mit Wasser oder durch Dialyse, noch durch schwache Säuren gefällt, noch aber durch Sättigung mit Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat. Sättigung mit Ammonsulfat, nicht aber Zusatz des gleichen Volumens einer gesättigten Lösung dieses Salzes, bewirkt Fällung. Bei Gegenwart von 5% Kochsalz erfolgt die Gerinnung bei 750 - 900

5. Es ergiebt sich nun die Frage, ob und inwieweit man berechtigt Fibrinogen bei Wirbeln Blutplasma der Wirbellosen die Gegenwart dieser oder anaist, im Blutplasma der Wirbellosen die Gegenwart dieser oder analoger Eiweisssubstanzen anzunehmen.

Diese Frage lässt sich nur bezüglich des Fibrinogens mit einiger Sicherheit beantworten, da der augenfällige Vorgang der Umwandelung desselben in ein Fibringerinnsel von vornherein geeignet war, die Aufmerksamkeit auf die Gegenwart dieses Eiweisskörpers zu lenken. Man wird schwerlich fehlgehen, wenn man die Existenz einer fibrinogenartigen Substanz bei allen Tieren annimmt, bei denen von Blut in des Wortes engerer Bedeutung, d. h. von einer innerhalb eines Gefässsystems zirkulierenden Flüssigkeit, die Rede sein kann. Der Versuch, die Gerinnungsvorgänge bei niederen Tieren durch Bildung von "Plasmodien" ohne Zuthun von Fibrin zu erklären, konnte, wie wir geschen haben, einer schärferen Kritik nicht standhalten. Eine andere Frage, deren Lösung aber noch aussteht, ist die, ob das Fibrinogen der Wirbellosen identisch sei mit dem Fibrinogen der Wirbeltiere. Die wenigen in dieser Richtung vorliegenden (auf das Crustaceenblut bezüglichen) Angaben sprechen wohl gegen eine Identität der Fibrinogene verschiedener Provenienz.

Neben dem Fibrinogen kann das Auftreten globulinartiger, nicht Blute der Wirbellosen spontan gerinnender Eiweisssubstanzen im Blute der Wirbellosen angenommen werden; über Albumine liegen keine Angaben vor, doch muss betont werden, dass gründlichere und systematische Untersuchungen in dieser Richtung schwerlich angestellt worden sind. Das Interesse der Untersucher wurde im allgemeinen durch die vermöge ihrer Färbung auffallenden "respiratorischen" Eiweisssubstanzen in so hohem Grade in Anspruch genommen, dass die anderen im Blute noch vorhandenen Proteïnkörper, etwa mit Ausnahme des Fibrinogens, meist keine Beachtung fanden. Die Analogie mit dem Wirbeltierblute lässt vermuten, dass die Menge der Serumeiweissstoffe diejenige des Fibrinogens um ein vielfaches übertreffen dürfte. Bei den überaus zahlreichen Tiergattungen, deren Blut keinen "respiratorischen Farbstoff" enthält und, wie es scheint, auch bei vielen, wo dies der Fall ist (wie bei den Crustaceen), entfällt jedenfalls die Hauptmenge der im Blute gelösten organischen Substanzen auf solche, den Serumeiweisskörpern der Wirbeltiere analoge Proteinkörper. Die qualitative und quantitative Untersuchung derselben unter verschiedenen biologischen Verhältnissen würde sowohl dem Physiologen als auch dem Chemiker ein dankbares Arbeitsfeld bieten, umsomehr, als die Möglichkeit, auf krystallisierende Eiweisssubstanzen zu stossen, durch die Analogie mit dem Wirbeltierblute von vornherein gegeben ist und

f. exper. Pathol., 16, 1883, p. 332. — E. Marcus, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 28, 1899, p. 559.

gewisse Beobachtungen thatsächlich auf eine hochgradige Krystallisationsfähigkeit solcher Eiweisskörper hinzuweisen scheinen.

Der osmo-

6. Bei Besprechung des Crustaceenblutes war bereits von der Abtische Druck hängigkeit der Zusammensetzung, insbesondere des Salzgehaltes, des Blutes vom Salzgehalte des Wassers, in dem die Tiere leben, die Rede\*). Botazzi (Arch. ital. de Biol. 1897) hat kürzlich die wichtige Frage der Beeinflussung der Blutzusammensetzung durch das äussere Medium auf dem Wege physikalisch-chemischer Untersuchung erfolgreich in Angriff genommen. Bekanntlich bietet die Messung der Gefrierpunktserniedrigung ein bequemes Mittel, um den osmotischen Druck einer Flüssigkeit zu bestimmen und damit ein Mass für die relative Menge der darin enthaltenen Moleküle, bez. Jonen zu gewinnen. osmotische Druck des Säugetierblutes schwankt innerhalb enger Grenzen (die Gefrierpunktserniedrigung des Blutplasmas gesunder Menschen bewegt sich nach Kocppe zwischen  $\Lambda = -0.558^{\circ}$  und  $\Lambda = -0.570^{\circ}$ . Es war nun eine Frage von grossem physiologischem Interesse, wie sich die den verschiedenen Tierkreisen angehörenden Meeresbewohner in dieser Hinsicht verhalten.

> Es ergab sich die bemerkenswerte Thatsache, dass der osmotische Druck des Blutes fast sämtlicher wirbelloser Tiere annähernd gleiche und konstante Werte aufweist, die sich nur innerhalb enger Grenzen (Minimum  $\Delta=-2,195^{\circ}$ , Maximum  $\Delta=-2,36^{\circ}$ ) um einen Mittelwert ( $\Delta=-2,29^{\circ}$ ) bewegen\*\*). Der osmotische Druck entspricht demjenigen einer Kochsalzlösung von 3,783 %; das Blut ist mit einer Kochsalzlösung von der angegebenen Konzentration "isotonisch".

> Es hat sich gezeigt, dass das Meerwasser eine Gefrierpunktserniedrigung vom Mittelwerte  $\Delta = -2.29^{\circ}$  ergiebt, welche Zahl mit

Bottazzi hat ferner festgestellt, dass, ebenso wie das Blut, auch die Drüsensekrete niederer Tiere in ihrem osmotischen Drucke mit demjenigen des Meerwassers übereinstimmen, z. B.

Das violette Mantelsekret von Aplysia depilans	$A = -2.18^{\circ}$
Das milchige stark riechende Sekret von Aplysia depilans	
Der Mageninhalt von Aplysia depilans	$\Delta = -2.22$
Der Speichel von Octopus macropus	
Der Urin " " "	$\Delta = -2,196$
Die Tinte von Sepia officinalis	$\Delta = -2.33$

<sup>\*)</sup> Krukenberg (Vergl. Studien, 2. Reihe, 4. Abt., p. 1-58) verglich den Chlorgehalt des Seewassers und der aus der angeschnittenen Gallertscheibe von Medusen abtropfenden Flüssigkeit und fand eine weitgehende Uebereinstimmung beider.

<sup>\*\*)</sup> Alcyonium palmatum (Korallenpolyp)  $A=-2{,}196^{\circ}$ Astropecten aurantiacus (Seestern) .  $A=-2{,}312$ Asterias glacialis (Seestern) . . . . A = -2,295Holothuria tubulosa (Seewalze . . .  $\Delta = -2.315$ Sipunculus nudus (Wurm) . . . . 1 = -2.27Maja squinado (Crustacee) . . . A = -2.36Homarus vulgaris (Crustacee) . . . 1 = -2,202Aplysia limacina (Mollusk) . . Aplysia depilans (Mollusk) . . 1 = -2.341 == -4 - 2,31Octopus macropus (Mollusk) Octopus vulgaris (Mollusk) . .

dem Mittelwerte der Gefrierpunktserniedrigung des Blutes mariner wirbelloser Tiere genau übereinstimmt. Bei den Wirbellosen existiert also eine vollständige Abhängigkeit des "inneren Mediums" von dem äusseren. Diese Abhängigkeit kommt auch in klarer Weise in den bei der Besprechung des Crustaceenblutes erörterten Versuchen von Frédéricq zum Ausdruck, wo der Salzgehalt des Blutes solcher Crustaceen ermittelt wurde, die an den Flussmündungen in einem Gemenge von Fluss- und Meerwasser leben.

Die Versuchsergebnisse von Frédéricq und Botazzi wurden in jüngster Zeit durch Beobachtungen von Quinton (Compt. rend. 131, p. 905—908 und 952–955, 1900) bestätigt. Es ergab sich, dass der Kochsalzgehalt (29,5–34,9 %) des Blutes der verschiedensten niederen Seetiere (Echinodermen, Würmer, Mollusken, Crustacecn) demjenigen des Meerwassers (32–35 %) sehr nahe steht. Versuche an Tieren, die in konzentriertes oder verdünntes Seewasser gebracht worden waren, zeigten, dass sich ein osmotischer Austausch zwischen Blut und äusserem Medium vollzieht:

Asterias glacialis	nach	3	Stunden	in	Wasser vom Kochsalzgehalt
· ·					18 % : Blut 21,7 % NaCl
Aplysia punctata	,,	$5^{1}/_{2}$	,,	,,	,, vom Kochsalzgehalt 37,04 %: Blut 36,76 % NaCl
Octopus vulgaris	,,	131/2	1,	**	Wasser vom Kochsalzgehalt
					24,74 % : Blut 25,15 % NaCl
Sipunculus robustus	**	4	,,	,,	Wasser vom Kochsalzgehalt
					40,07 % : Blut 39,78 % NaCl
Carcinus maenas	**	23	"	,,	Wasser vom Kochsalzgehalt
					15,21 % : Blut 11,7 % NaCl
	et	c. etc.			

Durch quantitative Bestimmung der Salze in einem abgemessenen Volumen der Aussenflüssigkeit vor und nach dem Versuche wurde festgestellt, dass der Ausgleich des osmotischen Druckes zwischen Hämolymphe und äusserem Medium sich bei wirbellosen Tieren im Allgemeinen nicht nur durch Wanderung des Wassers vollzieht, dass vielmehr auch ein Anstausch der Salze stattfindet\*).

Anders liegen die Verhältnisse bei den Knorpelfischen. Zum mindesten bei mancher derselben sind, den Beobachtungen Botazzi's zufolge, die Kiemenmembranen semipermeabel; d. h. sie sind für Wasser, jedoch nicht für Salze durchgängig. Auch bei solchen Tieren wird das Blut den gleichen osmotischen Druck aufweisen, wie das Aussenwasser; doch vollzieht sich der Ausgleich nur durch Wanderung des Wassers, derart, dass die chemische Zusammensetzung des inneren und äusseren Mediums in Bezug auf die Salze eine ganz verschiedene sein kann. (Vergl. L. Frédéricq, Sur la perméabilité de la membrane branchiale. Bull. Acad. Belg. 1901, p. 68.)

<sup>\*)</sup> Diese Regel scheint nicht ohne Ausnahme zu sein. Von der biologischen Ausnahmsstellung des Flusskrebses war schon früher die Rede. Bottazzi und Enriquez haben kürzlich die Wahrnehmung gemacht, dass die frische Magenwand von Aplysien semipermeabel ist, d. h. Wasser, jedoch keine Salze durchlässt, ja sogar Harnstoff, der die Gewebe von Wirbeltieren besonders leicht durchdringt, zurückzuhalten vermag (Arch. f. Anat. u. Physiol., 1901, Supplembd., p. 109).

Höhere Wirbeltiere dagegen, wie z. B. die Seeschildkröten (Thalassochelys), die Luft atmen, wenngleich sie beständig im Meere leben, zeigen einen osmotischen Druck des Blutes (etwa  $\Delta=-0.61^{\circ}$ ), der vom osmotischen Druck des Seewassers ( $\Delta=-2.29^{\circ}$ ) gänzlich unabhängig ist und demjenigen des Blutes von Landbewohnern nahe kommt. Manche Knochenfische endlich stehen in der Mitte; der osmotische Druck ihres Blutes ist etwa halb so gross, wie derjenige des Meerwassers ( $\Delta=-1.03$  bis  $\Delta=-1.04$ ).

Während sich also bei den meisten Wirbellosen und Knorpelfischen ein Ausgleich des osmotischen Druckes zwischen innerem und äusserem Medium vollziehen kann, erweisen sich die Gefässwände der höheren Wirbeltiere in der Regel als mehr oder minder tadellos funktionierende Abschlussmembranen, die zwar den Gasen, jedoch weder den Salzen

noch dem Wasser den Durchtritt gestatten.

Zweifellos wird eine ausgedehntere Anwendung physikalisch-chemischer Arbeitsmethoden auf vergleichend physiologische Probleme eine

Fülle interessanter Beobachtungen zu Tage fördern.

Werfen wir, um nur ein Beispiel anzuführen, einen Blick auf die biologischen Verhältnisse der Cyklostomen (Rundmäuler). finden in den zoologischen Systemen meist zwischen dem Amphioxus und den Selachiern ihren Platz. Ihrer Stellung nach muss man wohl erwarten, dass ihr Blut sich in physikalisch-cheinischer Hinsicht ebenso verhalte, wie das Blut der Knorpelfische oder der Wirbellosen, nicht aber wie dasjenige der höheren Wirbeltiere, d. h. dass es hinsichtlich seines osmotischen Drucke in vollkommener Abhängigkeit vom äusseren Medium stehe. Nun bringt aber die Lamprete (Petromyzon marinus) den grössten Teil ihres Lebens im Meere zu, steigt aber im Frühling, um zu laichen, in die Flüsse empor, häufig indem sie sich an Lachse und Maifische anhängt, die zur Laichzeit in die Flüsse hinaufwandern. Dass Lachse, Maifische und andere Knochenfische, deren Blut durch die Schutzeinrichtung der als undurchlässige Membranen funktionierenden Gefässwände vor grossen osmotischen Druckschwankungen gesichert sein dürfte, diesen gewaltigen Wechsel des Mediums vertragen, ist nicht zu verwundern. Höchst merkwürdig ist dies aber hinsichtlich der Cyklostomen, falls wirklich, wie man dies nach ihrer phyllogenetischen Stellung erwarten sollte, ihr Blut in seinem Salzgehalte vom äusseren Medium abhängig ist und demnach während des kurzen Zeitraumes der Wanderung aus dem Meere in einen Fluss eine gewaltige Herabsetzung seines osmotischen Druckes erfahren muss. Vergegenwärtigt man sich die bekannte Thatsache, dass die roten Blutkörperchen höherer Wirbeltiere gegen Veränderungen des osmotischen Druckes sehr empfindlich sind und insbesondere bereits auf eine relativ geringe Verminderung desselben mit Austritt des Hämoglobins (Lackfarbenwerden des Blutes) reagieren, so müsste ein solcher Anpassungsvorgang, falls er sich wirklich in dieser Art abspielt, doppelt merkwürdig erscheinen. den Abschnitt "chemische Existenzbedingungen".)

Hydro- und Hämolymphe

7. Zum Schlusse sei noch auf ein Moment hingewiesen, das in der Litteratur des Blutes wirbelloser Tiere immer wieder zum Vorschein kommt, nämlich die Aufstellung der Begriffe einer Hydrolymphe und einer Hämolymphe. Es soll damit ein Gegensatz der eiweiss-

und zellarmen Körperflüssigkeiten der Echinodermen, Lamellibranchiaten, Tunicaten etc. zu den eiweiss- und zellreichen Blute anderer Tiere zum Ausdruck gebracht werden. Diese Bezeichnungsweise stammt aus einer Zeit, wo man sich vorstellte, dass das Seewasser in die Blutgefässe mancher Tiere ohne weiteres einzudringen vermöge und so gewissermassen die Rolle des Blutes übernehme. Seitdem man von dieser Anschauung zurückgekommen ist, hat die Aufstellung eines Gegensatzes zwischen Hydround Hämolymphe schwerlich mehr eine Berechtigung, und es dürfte sich wohl empfehleu, diese Bezeichnungsweise, als verwirrend, ganz fallen zu lassen.

### II. ABSCHNITT.

# Die Atmung.

## I. Die Organe der Atmung.

Ein jedes Tier bedarf für seine Lebensthätigkeit der Zufuhr von Sauerstoff, um denselben gegen die durch oxydative Vorgänge innerhalb des Organismus entstandene Kohlensäure einzutauschen. Der Austausch dieser beiden Gase zwischen den Körperflüssigkeiten und dem äusseren Medium ist das Wesentliche am Vorgange der Atmung. Als äusseres Medium erscheint entweder Luft oder Wasser. Das Wasser enthält eine ausreichende Menge Sauerstoff gelöst, um dem Atmungsbedürfnisse der meisten Wasserbewohner zu genügen. Gewisse im Wasser lebende Mollusken, Arthropoden und Wirbeltiere sind aber auf den Sauerstoff der Luft angewiesen und daher gezwungen, zeitweise zur Oberfläche aufzusteigen, um Luft zu schöpfen.

Protozoen u. Coelente-

1. Der einfachste Fall der Atmung ist derjenige, wo es noch zu keiner Ausbildung differenzierter Atmungsorgane gekommen ist, wo vielmehr die gesamte äussere Körperbedeckung den Gasaustausch besorgt. Es ist dies nur so lange möglich, als die Haut zart und für Gase leicht durchgängig bleibt und so lange nicht, entsprechend einer höheren Organisationsstufe, auch ein lebhafteres Sauerstoffbedürfnis sich geltend macht. Es muss jedoch bemerkt werden, dass auch dort, wo sich eigentliche Atmungsorgane ausgebildet haben, die Haut vielfach fortfährt, eine Rolle bei der Atmung zu spielen.

Die genannte einfachste Form der Respiration findet sich bei Protozoën und Coelenteraten: die Absorption des im Wasser gelösten Sauerstoffs erfolgt unmittelbar von der Oberfläche der zarten Gewebe aus. Doch ist nicht nur die äussere Oberfläche gemeint: so vollzieht sich bei den Spongien die Sauerstoffaufnahme auch von dem, das ganze Parenchym durchsetzenden und gleichzeitig als Verdauungsorgan fungierenden Kanalsysteme aus. Bei den Korallen scheinen die Räume der Leibeshöhle, bei den Medusen die fadenförmigen Tentakeln, mit denen der Schirmrand besetzt ist, an der Respiration beteiligt zu sein.

Echinodermen 2. Echinodermen. Bei den Echinodermen nehmen die Tegumente meist einen hohen Grad von Derbheit und Resistenz an und werden dadurch für die Atmung untauglich. Dieser dienen einerseits die hohlen, mit Nährflüssigkeit gefüllten Tentakeln, die vielfach in Form kontraktiler, zierlich verästelter Bäumchen die Mundöffnung umgeben, anderer-

seits wohl auch die Ambulakralfüsschen des Wassergefässsystems, die neben ihrer motorischen Hauptfunktion auch der Atmung dienstbar sein dürften, ob nun das Wasser dieselben nur von aussen umspült, während die Nährflüssigkeit ihr Inneres erfüllt, oder ob das sauerstoffführende Medium direkt in das Innere des Wassergefässsystems einzudringen vermag [s. o. Körperflüssigkeiten der Echinodermen, sowie Millne Edwards 16)].

Bei den Holothurien (Seewalzen) genügen diese Einrichtungen keineswegs dem Bedürfnisse der Atmung; hier stülpt sich das Ende des Verdauungsapparates zu einem membranösen, baumförmig verästelten Organe aus, dessen Verzweigungen blind endigen. Dieses Organ wird von der Leibeshöhlenflüssigkeit umspült; in das Innere dringt vom Anus her Wasser ein, derart, dass ein Gasaustausch zwischen Wasser und Leibeshöhlenflüssigkeit sich vollziehen kann. Durch Muskelkontraktion unter Beihülfe der stark muskulösen Wand des Enddarmes wird das System abwechselnd entleert und gefüllt. Bei der Holothuria tubulosa erfolgt die Aufnahme und das Ausstossen des Wassers 1—3 mal pro Minute [Ludwig 52)]. Die Beobachtung dieser Erscheinungen hat bereits Cuvier veranlasst, die baumförmigen Darmausstülpungen als Respirationsorgane anzusprechen ("Wasserlungen").

Tiedemann 9 machte wiederholt die Beobachtung, dass Holothurien, welche sich 12-18 Stunden in demselben Wasser befanden und dieses durch Exkremente stark verunreinigt hatten, die Kloakenöffnung an den Wasserspiegel brachten und nunmehr direkt Luft in dieselbe einströmen liessen. Wurden die Tiere in reines Seewasser gebracht, so stellten sie diese "Notatmung" sofort ein. Wurden sie länger als einen Tag in dem verunreinigten Wasser belassen, so gingen sie zu Grunde. Tiere, denen die Kloake zugebunden wurde, verendeten bereits innerhalb weniger

Stunden.

Gegenüber der von der überwiegenden Mehrzahl der Forscher angenommenen Anschauung, dass die "Wasserlungen" der Holothurien Atmungsorgane seien, machten *Pourtalès* <sup>13</sup>), *Danielssen* und *Koren* <sup>36</sup>) u. a. die Ansicht geltend, es handele sich nicht um Respirations-,

sondern um Exkretionsapparate.

Ludwig 52) kennzeichnet seine Stellung zu dieser Frage folgendermassen: "Es scheint mir kein triftiger Anlass gegeben zu sein, die respiratorische Thätigkeit der Kiemenbäume ernstlich in Zweifel zu ziehen. Das schliesst natürlich nicht aus, dass sie zugleich eine exkretorische Nebenleistung übernommen und festgehalten haben, welche phylogenetisch wahrscheinlich die primäre Funktion war, an deren Stelle dann sekundär durch Funktionswechsel die Atemthätigkeit einsetzte." Es ist übrigens schon Semper 17) zur Ansicht gelangt, dass die Kiemenbäume nicht nur Atmungs-, sondern auch Ausscheidungsorgane sind, welche durch die Thätigkeit ihres inneren Epithels die zahlreichen gelben Körnchenhaufen absondern, die man frei im Lumen der Kiemenästchen antrifft. Wir werden später noch Gelegenheit haben, auf die exkretive Funktion der Wasserlungen zurückzukommen.

Gut ausgebildete Kiemenbäume finden sich unter den Holothurien bei den Aspidochiroten, Dendrochiroten und Molpadiiden; bei den Elasipoden und Synaptiden dagegen fehlen die Kiemenbäume und muss deren Funktion anderen Organen überlassen bleiben [Ludwig 52)].

Bei den Synaptiden, die sehr zarte Tegumente besitzen, vollzieht sich die Atmung durch die Haut und durch den Kranz zarter, mit Flüssigkeit gefüllter Tentakeln, der den Mund umgiebt. Quatrefages 10) wies darauf hin, dass die Leibeshöhlenflüssigkeit von Synapta, die vom äusseren Wasser nur durch die dünnen Tegumente getrennt ist und durch die Bewegungen des Körpers und des Darmes in beständiger, strömender Bewegung erhalten wird, zur Aufnahme des Sauerstoffes und zur Verteilung desselben an die Gewebe wohl befähigt sein müsse. Semper 17) vermutete auch die Beteiligung der inneren Oberfläche des Darmes an der Atmung; doch hält Ludwig 52) dies für wenig wahrscheinlich.

Bei den Seesternen sind nach Angaben des letztgenannten Autors die Kiemenbläschen oder Hautkiemen als Hauptorgan der Respiration anzusehen, kleine Blindsäckehen, in denen die Cölomflüssigkeit kreist und durch die Bewegung von Wimperzellen in fortwährender Bewegung erhalten wird; die Ambulakralfüsschen scheinen hier für die

Respiration von geringerer Bedeutung zu sein.

Würmer

3. Würmer. Bei zahlreichen Würmern kommt es zu keiner Ausbildung gesonderter Respirationsorgane; der Gaswechsel erfolgt durch die zarte Haut hindurch. Dies ist bei den Plattwürmern (mit Ausnahme der Nemertinen) und bei den Rundwürmern der Fall. Auch bei manchen Anneliden findet sich Hautatmung. Doch sieht man in diesem Falle an gewissen Teilen der Körperoberfläche die Gefässnetze besonders reichlich ausgebildet und so die erste Andeutung einer Kiemenbildung gegeben (so z. B. bei den Nereiden). Die Blutegel (mit Ausnahme des Branchellion) haben eine diffuse Hautatmung; indem sie sich mit ihren Saugnäpfen festsaugen und ihren Körper langsam im Wasser hin- und herschaukeln, sorgen sie für Erneuerung des mit ihrer Körperoberfläche in Berührung tretenden Atemwassers. Nais-Arten, fadenförmige Süsswasserwürmer, erweitern periodisch ihren Anus und erhalten mit Hülfe von Cilien, die benachbarten Stellen der Körperoberfläche aufsitzen, darin eine lebhafte Wasserströmung. Es scheint, dass der unterste Teil des Darmes die Körperoberfläche bei der Unterhaltung des Gaswechsels unterstützt [Millne-Edwards\*) 16].

Bei der Mehrzahl der marinen Anneliden kommt es zu einer Ausbildung von Kiemen. Die Anneliden besitzen, wie bereits früher auseinandergesetzt worden ist, ausser der Leibeshöhlenflüssigkeit meist rot gefärbtes, in einem geschlossenen Blutgefässsystem eirkulierendes, Blut. Millne-Edwards 16) unterscheidet blutführende Kiemen (Branchies sanguifères) und Lymphkiemen (Branchies lymphatiques). Bei den ersteren kommt der Sauerstoff des Wassers in unmittelbaren Kontakt mit den Kiemengefässen; bei den letzteren erfolgt die Atmung derart, dass der Sauerstoff nicht unmittelbar vom Blute, sondern vielmehr von

<sup>\*)</sup> Nach Eisig <sup>48</sup>) finden sich innerhalb der Capitelliden gruppe Formen mit sehr verschiedenartig ausgebildeten Kiemen und auch solche, wo specielle Atmungswerkzeuge ganz fehlen. "An derjenigen Capitellidengattung, welche eine vollständige Einbusse der respiratorischen Anhänge erfahren hat, an Capitella, liess sich eine sehr auffällige Verdünnung des Hautmuskelschlauches, sowie eine bedeutende Steigerung des für die Fortbildung des respiratorisch wirksamen Wasserstromes bestimmten Darmrinnensystems, mit anderen Worten eine bedeutend gesteigerte Haut- und Darmatmung feststellen."

der Leibeshöhlenflüssigkeit in Empfang genommen und erst von dieser

an das Blut weitergegeben wird (Respiration médiate).

Die Abgabe des Sauerstoffes von den Kiemen an die Leibeshöhlenflüssigkeit hat Quatrefages 10) in der Weise ersichtlich gemacht, dass er einem lebenden Branchellion (Hirudinee) in die Leibeshöhle eine Injektionsmasse einbrachte, welche aus dem blassblauen Niederschlage bestand, den gelbes Blutlaugensalz mit Ferrosulfat erzeugt. Während die Injektionsmasse ihr blassblaues Kolorit im Körper noch am folgenden Tage beibehalten hatte, erschien sie in der Nähe der Kiemenanhänge bereits nach Ablauf weniger Minuten (infolge der Entstehung von Berliner Blau) tiefblau gefärbt. "J'avais, pour ainsi dire vu respirer le sel du fer."

Die Kiemen der marinen Anneliden entstehen durch Umbildung einerseits aus den Kopftentakeln, andererseits aus den Anhangsgebilden der einzelnen Körpersegmente. Es handelt sich entweder um einfache, mit Flimmerhaaren besetzte Cirren, in deren Inneren sich Blutgefässschlingen finden, oder aber um verästelte oder kammförmige Schläuche. Die Kiemen sind bald auf einzelne Körperbezirke beschränkt, bald an allen Segmenten gleichförmig entwickelt. Bei den röhrenbewohnenden Würmern finden sich die Kiemen nur an den vordersten Körpersegmenten; in diesem Falle fungieren zahlreiche büschelförmige Fühler, die auch zur Herbeischaffung der Nahrung, sowie zum Bau der Röhren dienen und entweder kreisförmig oder aber spiralförmig angeordnet sind, gleichzeitig als Kiemen [vergl. Claus 45)].

Die Kiemen flottieren in der Regel frei im Wasser und kommen so bei jeder Bewegung des Tieres in Berührung mit neuen Wasserschichten. Zuweilen wird jedoch dieser Vorgang dadurch unterstützt, dass die Kiemen muskulös und kontraktil werden. So sieht man die zahlreichen fadenförmigen Kiemenanhänge von Cirratulus in beständiger, schlängelnder Bewegung. Aehnliches gilt für die baumförmigen Kiemen der Terebellen, man sieht diese beständig sich abwechselnd zusammenziehen und ausdehnen und infolge des Ein- und Ausströmens des Blutes

bald rot, bald blass werden\*) [Millne-Edwards 16)].

Bei den Erdbewohnern unter den Anneliden (so z. B. beim Regenwurm) wird die Respiration von der gesamten Körperfläche besorgt. Die allenthalben weiche und zarte Haut besitzt ein reiches Gefäss-

Quantitative Bestimmungen ergaben, dass mindestens drei Viertel des respiratorischen Gaswechsels durch die Haut besorgt werden.

<sup>\*)</sup> Nach Beobachtungen von Bounhiol<sup>84</sup>) erfolgt die Respiration von Spirographis Spallanzani nur zum Teile durch die zierlichen Kiemenbüschel, zum Teile aber durch die Haut. Schon aus dem Umstande, dass das Tier auf den geringsten Reiz hin die Kiemen einzieht und lange Zeit eingezogen hält, ergiebt sich, dass es keinesfalls ausschliesslich auf die Kiemenatmung angewiesen sein kann. Man kann die letztere durch Abschneiden der Kiemen, oder aber die Hautatmung durch Ueberziehen des Körpers mit einer Vaselinschicht ausschalten; doch wird der Ausfall der Kiemenatmung leichter kompensiert, als derjenige der Hautatmung.

Um die von der Haut einerseits, von den Kiemen andererseits abgegebene Kohlensäure getrennt aufzufangen und zu bestimmen, wurde das Tier aus seiner Hülse genommen und in eine gleichweite, von seitlichen Oeffnungen durchsetzte Glassöhre geschoben, die sich nach oben zu einer Ampulle erweiterte. Die Ampulle nahm den Kiemenbaum auf; das darin enthaltene Wasser wurde nach unten zu durch den Tierkörper abgesperrt. Die durch die Haut abgegebene Kohlensäure gelangte durch die seitlichen Oeffnungen des Rohres in das umgebende Wasser.

Ougstitetige Bestimmungen argeben, dass mindestans des Viertel des receient

netz und wird durch die beständige Gegenwart eines Sekretes feucht und schlüpfrig erhalten. Williams 15) hat die Ansicht geäussert, dass der zähe Schleim in hohem Grade Sauerstoff aus der Luft zu absorbieren vermöge und dessen Aufnahme dnrch die Haut in gelöstem Zustande bewerkstellige. Eine experimentelle Prüfung der Frage, ob denn der Schleim wirklich in besonders hohem Grade zur Aufspeicherung von Sauerstoff befähigt sei, scheint der Aufstellung dieser Hypothese nicht vorausgegangen zu sein.

Mollusken

4. Mollusken. Bei allen Mollusken scheint die gesamte Körperoberfläche bei der Atmung beteiligt zu sein. Meist finden sich jedoch besondere Atmungsorgane in Form von Kiemen, seltener in Gestalt von Lungen. Die Kiemen erscheinen meist als bewimperte Ausstülpungen der Körperoberfläche in Form baumförmig verästelter oder aber flächenhaft verbreiteter Organe; dieselben kommen oft in die Mantelhöhle zu liegen, die so zur Kiemenhöhle umgestaltet wird.

Bei den Muscheln nehmen die Kiemen eine blattartige Form an. die den Namen "Lamellibranchier" veranlasst hat. Bei vielen Muscheln entstehen durch Verwachsung der Mantelränder zwei Röhren (Siphonen). die den Zu- und Abfluss des Atemwassers vermitteln. Setzt man dem Meerwasser gefärbte unlösliche Partikelchen zu, um darin vorhandene Strömungen ersichtlich zu machen und bringt z. B. eine Pholas hinein, so sieht man durch den einen Sipho das Wasser eintreten, durch den anderen austreten [Millne-Edwards 16]]. Im normalen Zustande klaffen die Muschelschalen und der Austausch des Atemwassers geht regelmässig vor sich. Nimmt man dagegen die Muscheln aus dem Wasser heraus, so schliessen sie, um das Eindringen der Luft in die Kiemenhöhle und die tödliche Austrocknung der Kiemen zu hindern, ihre Schalen fest zusammen und halten sie so lange geschlossen, bis die ermüdeten Muskeln nachlassen. Es wird angegeben, dass manche Muscheln, z. B. Austern, in dieser Hinsicht einer gewissen Erziehung fähig sind. In manchen Austernzuchtanstalten nimmt man die Tiere, um sie zu einem längeren Transporte zu befähigen, zuerst für kurze Zeit, dann aber allmählich für immer längere Zeit aus dem Wasser und gewöhnt sie so, ihre Schalen längere Zeit geschlossen zu halten.

Bei den Gastropoden liegen die Kiemen entweder frei oder aber durch vorspringende Körperteile gedeckt; die Mantelfalten können eine Atemhöhle formen. Bei manchen Mollusken, so insbesondere bei den Land- und Süsswasserschnecken (Pulmonaten), erscheint ein Abschnitt der Mantelhöhle zu einer "Lunge" umgewandelt, indem ein Teil der Innenfläche derselben von einem verzweigten Gefässnetze durchzogen wird und durch ein kompliziertes System von leistenförmigen Vorsprüngen und Faltenbildungen sich zu einer umfangreichen respiratorischen Oberfläche gestaltet. Die Süsswasserpulmonaten nehmen während ihres Jugendzustandes Wasser in ihre Atemhöhle auf; erst später füllt sich diese mit Luft; sie sind dann genötigt, von Zeit zu Zeit an die Oberfläche zu kommen, um die Luft zu erneuern. Dies ist z. B. bei den meisten Arten der Gattung Limnaeus der Fall; es wurden jedoch Limnaeusarten in grossen Tiefen des Bodensees und des Genfersees gefunden, die sich der Haut, sowie auch der Lungen ausschliesslich zum

Zwecke der Wasseratmung bedienen.

Bei Cephalopoden liegen die aus mannigfach gewundenen Falten zusammengesetzten Kiemen in der Tiefe der Mantelhöhle. Hier erscheint der Atmungsmechanismus gleichzeitig der Ortsbewegung dienstbar gemacht. Erschlafft die Muskulatur des Mantels, so strömt Wasser durch die Mantelspalte in die Kiemenhöhle ein und umspült die Kiemen. Bei der Zusammenziehung der Muskeln wird die Mantelspalte verschlossen und das Wasser durch den sogenannten "Trichter" ausgetrieben. Der durch das Ausströmen des Wassers erzeugte Rückstoss dient zur Fortbewegung des Tieres.

Manche Mollusken, so die Gastropoden Pontolimax, Rhodope, Elysia, Phyllirhoë, besitzen keine Kiemen und sind auf Hautatmung

angewiesen.

Bei der Meeresschnecke Aeolis papillosa trägt der Rücken zahlreiche Fortsätze, die in ihrem Inneren Ausstülpungen des Verdauungstraktes aufnehmen. Die Oberfläche der Fortsätze, die von der Leibeshöhlenflüssigkeit durchströmt werden, ist mit Cilien besetzt; ihre zarte Beschaffenheit macht sie für einen respiratorischen Austausch zwischen den Körpersäften und dem Meerwasser sehr geeignet. Trotzdem aber Aeolis keine Kiemen besitzt, vermag sie dennoch die genannten Fortsätze zu entbehren. Nach Quatrefages leben Exemplare, der ihrer Fortsätze beraubt worden sind, ebenso lange, wie normale Individuen [Millne-Edwards 16)].

- 5. Ascidien. Bei den Ascidien (Seescheiden) wird die Pharyn- Ascidien gealwand von zahlreichen Oeffnungen durchbrochen. So entsteht ein mit Wimpervorrichtungen versehener, gegitterter Kiemenkorb, dessen Innen- und Aussenfläche durch blutführende Trabekeln, Leisten und Falten in mannigfacher Weise modifiziert wird. Der Vorraum des Verdauungstraktes erscheint dadurch gleichzeitig zur Atemhöhle ausgestaltet. Durch den Mund treten sowohl Nährstoffe als auch das Atemwasser Die Nährstoffe werden durch die Cilienwirkung in den Grund des Sackes, den Oesophagus, gewirbelt. Das Wasser dagegen passiert die Spalten des Kiemenkorbes, gelangt zunächst in eine Höhle, die den ganzen Apparat aufnimmt und in die auch der Enddarm ausmündet. Der Mund dient und sodann durch den Anus wieder nach aussen. also gleichzeitig als Inspirationsöffnung, der Anus als Exspirationsöffnung.
- 6. Crustaceen. Manche niedere Crustaceen, wie z. B. die zu den Crustaceen Copepoden zählenden parasitischen Lernäen, sind kiemenlos und auf Hautatmung angewiesen. Dies ist auch bei manchen höher organisierten pelagischen Formen der Fall, die durch die Zartheit ihrer Hautdecken und die relativ grosse Oberfläche ihres Körpers einem respiratorischen Austausche günstige Bedingungen bieten. So auch die blattförmigen Phyllosomen, die, früher als besondere Gattung aufgeführt, später als Larvenformen von Panzerkrebsen erkannt worden sind.

Bei manchen niederen Krebsen, z. B. bei Cyclops, ist die Atmung eine vorwiegend anale [Hartog<sup>32</sup>)]. Da die Exkremente meist nur kurze Zeit im Rectum verweilen, ist dasselbe im allgemeinen von einer Flüssigkeit erfüllt; indem der After periodisch eröffnet wird, ist die Möglichkeit eines Austausches mit dem Aussenwasser gegeben. Die

Analatmung ist bei den Crustaceen weit verbreitet und scheint selbst bei den höchsten, mit ausgebildeten Kiemen versehenen Formen, wie z. B. beim Flusskrebs, nicht ganz vermisst zu werden. Hartog weist darauf hin, dass auch im Bereiche anderer Tierkreise die Mastdarmatmung eine grosse Rolle spielt; sie findet sich (s. o.) bei Rotiferen, Gephyreen und Oligochäten, ferner bei manchen Holothurien, beim Dentalium und bei den meisten wasserbewohnenden Insektenlarven.

Im allgemeinen erscheinen bei den Crustaceen die Gliedmassen der Respiration dienstbar gemacht. Indem das Integument an bestimmten Teilen der Extremitäten eine Verdünnung erfährt, werden Bedingungen geschaffen, die einen Gasaustausch zwischen dem in den Extremitäten eirkulierenden Blute und zwischen dem äusseren Medium gestatten. "Die allmähliche Ausbildung der Kiemen lässt sich von Stufe zu Stufe durch die Reihe der Krustentiere verfolgen. Die Funktionen der Atmung und Ortsbewegung sind oft so innig mit einander verbunden, dass es schwer ist, zu entscheiden, ob gewisse Formen der paarigen Körperanhänge als Kiemen, als Füsse oder als beides zugleich gelten dürfen. Nicht selten ist die Umwandlung der Lokomotions- in Atmungswerkzeuge in der Reihenfolge der Gliedmassen eines und desselben Individuums wahrnehmbar. Eine kontinuierliche Reihe von den einfachsten zu den kompliziertesten Verhältnissen führt von den Schizopoden zu den Dekapoden" (Gegenbaur<sup>21</sup>)].

Indem sich die Brustfüsse oder von der Körperwand entspringende Kiemen in einen Raum lagern, der von einer vom Hautskelette des Cephalothorax abgehenden Duplikatur überdeckt wird, kommt eine

Kiemenhöhle zustande (Dekapoden).

Für einen entsprechenden Wechsel des Atemwassers erscheint in einfachster Weise durch die Bewegungen der Extremitäten dort gesorgt, wo die Gliedmassen selbst als Kiemen fungieren oder wo die Kiemen mit den Extremitäten in unmittelbarer Verbindung stehen. Bei den Asseln wird, auch wenn die Tiere sich in Ruhe befinden, das Wasser durch ein aus modifizierten Afterfüssen entstandenes System von Deckplatten in ständiger Bewegung erhalten. Bei den Dekapoden, deren Kiemen in eine Kiemenhöhle eingeschlossen sind, finden sich eigene Strudelorgane, die mit der Basis eines Kieferfusses in Verbindung stehen und von diesem bewegt werden.

Die Crustaceen sind im allgemeinen der Existenz im Wasser angepasst und gehen meist schnell zugrunde, wenn man sie aus ihrem Medium nimmt. Manche jedoch, wie z. B. Carcinus maenas, können auf lange Zeit, angeblich auf 2 bis 3 Monate, das Wasser verlassen und in einer feuchten Atmosphäre leben. Es giebt aber auch einige Landkrabben, so z. B. der auf den Antillen einheimische Gecarcinus. Diese besitzen die Einrichtung, etwas Wasser in ihre Kiemenhöhle einschliessen zu können, derart, dass sich die Kiemen in einer "feuchten Kammer" befinden und nicht austrocknen. Indessen bewohnen auch diese Krabben feuchte Gegenden und suchen häufig das Wasser auf [Millne-Edwards 16]].

Manche Crustaceen allerdings, wie Uca una und Gelasismus führen, auch wenn sie sich einige Tage unter Wasser aufgehalten haben, Luft in ihrer Kiemenhöhle. Sie atmen derart, dass ein reich verzweigtes Gefässnetz in der Wand der Kiemenhöhle den Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Aehnliches gilt nach C. Semper für Birgus latro, bei welchem Tiere die Decke der Kiemenhöhle vaskularisierte, baumförmige Auswüchse trägt und wie eine Art Lunge funktioniert.

Im allgemeinen kommuniziert bei Brachyuren die Kiemenhöhle nur durch kleine Oeffnungen, nicht aber durch eine breite Spalte mit dem äusseren Medium, derart, dass die Kiemen nur langsam austrocknen

können [vergl. Plateau 78)].

Unter den Isopoden findet sich die Familie der Landasseln (Onisciden), deren zarthäutige, analog wie bei den Wasserasseln gebaute Afterfüsse der Luftatmung dienen. Auch unter den zu den Flohkrebsen (Amphipoden) gehörigen Orchestiden finden sich Luftatmer.

7. Tracheaten. Während bei den mit Kiemen versehenen Tieren Tracheaten das Blut die Atmungsorgane aufsucht, suchen bei den Tracheaten, wie Cuvier sagt, die Atmungsorgane das Blut auf. Die Tracheen bilden ein reichverästeltes System von luftführenden Röhren. Die Hauptstämme verlaufen paarig in der Längsrichtung des Körpers und stehen meist durch Oeffnungen (Stigmen) mit der Luft in Verbindung. Sie verästeln sich baumförmig, immer dünner werdend. Selbst in den äussersten Gliedern begegnet man denselben, so in der Spitze der Fühler und des Schmetterlingsrüssels. Die letzten feinsten Verästelungen verbinden sich miteinander netzartig zu Schlingen, ähnlich wie bei höheren Tieren ein Kapillarnetz zwischen die Endigungen der Blutgefässe eingeschaltet ist. Während also bei anderen Tieren die Respiration in Kiemen und Lungen lokalisiert erscheint, findet sie sich bei den Tracheaten auf alle jene Organe verteilt, die von Tracheennetzen umsponnen werden. Bei guten Fliegern finden sich vielfach im Verlaufe der Tracheen sackartige Erweiterungen eingeschaltet, die den Luftsäcken der Vögel gleichwertig sind.

Während im allgemeinen die Tracheen durch Oeffnungen mit dem äusseren Medium kommunizieren, ist dies bei wasserlebenden Insekten, insbesondere bei den Larvenzuständen vieler Insekten nicht der Fall. So besitzen z. B. die im Wasser lebenden Larven der Ephemeriden (Eintagsfliegen) ein geschlossenes Tracheensystem, das sich in äusseren kiemenartigen Anhängen reich verzweigt und so die Tiere befähigt, Sauerstoff aus dem Wasser aufzunehmen (Tracheenkiemen). In vereinzelten Fällen können sich die Tracheenkiemen, um in einem geschützten Raume ihr Unterkommen zu finden, an der Wand des Mastdarms ent-

wickeln (Mastdarmatmung von Aeschna, Libellula).

Zu den Tracheaten zählen ausser den Insekten die Myriopoden, Skorpione und Spinnen. Bei den Spinnen sind die Röhrentracheen zu Fächertracheen modifiziert, indem sich die Röhrenstämme nicht weiter verzweigen, sondern vielmehr zu flachen Hohlblättern verbreitern. Hier erscheint also, ähnlich wie bei den Wirbeltieren, die Atmung lokalisiert.

Bei manchen Milben, wie Sarcoptes (Krätzmilbe) fehlen ausgebildete Atmungsorgane. Diese Milben haben aber die Gewohnheit, Luftblasen zu schlucken. Man sieht diese sodann im Innern des Verdauungstraktes wandern, derart, dass die Wände des Darmrohres

der Haut, wie es scheint, zu Hülfe kommen und zum Schauplatze

respiratorischer Vorgänge werden [Millne-Edwards 16]].

Eine besondere Stellung in der Tierreihe nimmt, hinsichtlich ihrer Atmung, die Gruppe der Wasserkäfer ein. Ihre Respirationsorgane unterscheiden sich im allgemeinen nicht von denjenigen an der Luft lebenden Insekten, trotzdem sie auf das Leben im Wasser angewiesen sind. Es giebt nur wenige Insekten, die in vollkommen entwickeltem Zustande im Wasser leben und diese müssen von Zeit zu Zeit an die Oberfläche kommen.

Nach Nitsch<sup>7</sup>) nimmt Hydrophilus einen Luftvorrat mit, indem er mit Hülfe seiner Antennen eine Luftschicht unter seinem Thorax ansammelt und mittels der dort befindlichen Haare festhält\*).

Nach Graber 27) nimmt Dytiscus marginalis eine Portion Luft unter seine gewölbten Flügeldecken auf, die ringsum fest an den Rumpf

schliessen und so eine geräumige Gaskammer bilden.

R. Du Bois Reymond 12) giebt an, dass ein Dytiscus es sogleich empfindet, wenn er im Wasser auf eine Luftblase stösst. "Dann sieht man einen Spalt zwischen Flügeldecken und Abdomen sich öffnen, in dessen Tiefe silberglänzend die rückständige Luft des Behälters erscheint und die äussere Luft tritt hinein. Mitunter wird eine ganze Blase von 12—13 mm Durchmesser förmlich eingeschluckt. Dann fährt der Käfer wieder hinab und kann wieder längere Zeit aushalten, während der er die verbrauchte Luft wieder von sich giebt."

Man kennt eine grosse Anzahl nicht schwimmender und luftatmender Insekten, Arachniden und Myriopoden, die sich an den Meeresküsten aufhalten und bei jeder Flut untergetaucht werden (halophile Arthropoden). Nach Angaben von Devaux 35) und Plateau 54) ist es eine allgemeine Eigenschaft der Arthropoden, sehr lange Zeit hindurch der Asphyxie zu widerstehen. Viele Landkäfer können 3 bis 4 Tage lang unter Wasser verweilen, anscheinend ohne besonderen Schaden zu nehmen; sie verfallen nur in einen Zustand von Betäubung. Manche Myriopoden (Geophilen) vermögen sogar 6-15 Tage lang unter Wasser zu leben. Interessanterweise widerstehen die eigentlichen Schwimmkäfer, die beim Untertauchen eine Luftschicht mit sich nehmen, der Submersion weniger lange Zeit als die landbewohnenden Coleopteren; allerdings verfallen sie unter Wasser nicht in einen Zustand von Lethargie, sondern sind sehr aktiv und verbrauchen infolgedessen weit mehr Sauerstoff. Devaux vermutet, die Resistenz der land-bewohnenden Insekten gegen Submersion sei vielleicht darin begründet, dass auch unter Wasser die Sauerstoffaufnahme nicht ganz aufhört, insofern die im Wasser enthaltene Luft vielleicht von der Körperoberfläche aus resorbiert werden kann.

Unter ganz eigenartigen biologischen Bedingungen vollzieht sich die Atmung gewisser Insektenlarven und -Puppen, die unter dem Spiegel von Binsengewässern, Pflanzen anhaftend, gefunden werden.

<sup>\*)</sup> Ein biologisches Kuriosum bildet auch die Wasserspinne Argyroneta aquatica. Dieselbe bietet im Wasser einen überraschenden Anblick, indem ihr Hinterleib mit einer dünnen, in metallischem Glanze erscheinenden Luftschichte umgeben ist. Diese Luftschicht wird jedoch nicht nur von den sammtartigen Haaren festgehalten, sondern durch eine Art Firnis vom umgebenden Wasser geschieden (vergl. Taschenberg und O. Schmidt, Brehms Tierleben, 6, 1869, p. 587).

121

So besitzen die Larven und Puppen von *Donacia* (zur Familie der Chrysomelinen gehörige Käfer) weder Tracheenkiemen, noch steigen sie temporär zur Oberfläche empor. Es musste sich also die Frage aufdrägen, woher sie denn ihren Sauerstoff beziehen.

Bereits v. Sichold hatte angegeben, dass die Donacia-Larven die zum Atmen erforderliche Luft den Intercellularräumen von Wasserpflanzen entnehmen. Der Modus dieses Vorganges wurde von E.

Schmidt 48) aufgeklärt.

Man findet die luftgefüllten Puppengehäuse von Donacia crassipes an den Wurzeln der weissen Seerose anhaftend. Die Wurzeln sind von Luftgängen durchzogen; dort, wo das Puppengehäuse der Wurzel angeklebt ist, ist es mit einer Oeffnung versehen, und dieser Oeffnung entsprechend, ist in die Wurzelrinde ein Loch gefressen, das nahe bis an den axialen Gefässbündelcylinder reicht, derart, dass die Luft eindringen kann. Während sonst Verletzungen lebenskräftiger Pflanzengewebe schnell zu einer Vernarbung durch Korkbildung führen, bleibt dieser Vorgang, der natürgemäss zur Erstickung der Puppen führen müsste, merkwürdigerweise so lange aus, bis der Käfer auskriecht und infolge seines geringen specifischen Gewichtes sogleich zum Wasserspiegel aufsteigt.

Die Donacia-Larve besitzt zwei Haupttracheenstämme, die zu eigentümlichen, sichelförmigen, hohlen Chitinanhängen des Hinterleibes hinziehen. Die Larven benutzen nun, ebenso wie die Puppen, die in den Gängen der Secrosenwurzel enthaltene Luft zur Atmung, indem sie ihre spitzen hohlen Sicheln in die Wurzelrinde eindrücken und so ihr Tracheensystem mit den Luftgängen der Pflanzen in Kommunikation setzen.

# II. Respiration der Wasserbewohner.

1. Die Alten glaubten, dass im Wasser lebende Tiere anstatt Luft Historisches Wasser atmen. Robert Boyle 1) versuchte im Jahre 1670 zuerst darzulegen, dass Luft auch für das Leben der Wassertiere erforderlich sei. Einige Jahre später wies Bernouilli nach, dass Fische in Wasser, das vorher durch Kochen von Luft befreit worden ist, nicht leben können. Spallanzani³) führte den exakten Beweis, dass die Fische Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Provencal und Humboldt⁵) suchten bereits 1809 durch eudiometrische Methoden, denen jedoch sehr grosse Fehler anhafteten, den Sauerstoffverbrauch und die Kohlensäureproduktion von Fischen, die sie in einem abgeschlossenen Wasservolumen asphyktisch werden liessen, quantitativ zu bestimmen. Mit exakteren Methoden und mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe an Fischen ausgeführte Untersuchungen von Gréhant leiden gleichfalls an dem Mangel, dass sie sich auf Tiere in asphyktischem Zustande beziehen.

Es ist daher als ein bedeutender Fortschritt zu verzeichnen, dass Respirationsfolyet und Regnard <sup>26</sup> (1877) die Aufgabe lösten, dass von Regnault apparat
und Reiset <sup>12</sup> (1849) für die Beobachtung der Respirationsvorgänge luftatmender Tiere ausgearbeitete Verfahren derart zu modifizieren, dass es

auch für Wasserbewohner anwendbar wurde und so die Möglichkeit bot, die Versuchstiere unter annähernd normalen Verhältnissen atmen zu lassen, insbesondere eine Anhäufung von Kohlensäure im respiratorischen Medium zu vermeiden.

Regnault und Reiset liessen bekanntlich ihre Tiere längere Zeit in ein- und derselben Luftmenge atmen, indem sie die gebildete Kohlensäure aus derselben entfernten und gleichzeitig den verbrauchten Sauerstoff durch neuen ersetzten.

Jolyet und Regnard gingen nun nach dem angegebenen Prinzip derart vor, dass sie die Versuchstiere in einen verschliessbaren Recipienten brachten, der eine abgemessene Menge Wasser enthielt; über dem Wasserspiegel befand sich eine abgeschlossene Luftschicht. Durch eine Pumpvorrichtung wurde diese abgeschlossene Luftmenge beständig in Cirkulation gehalten, wobei die Luftblasen zunächst ihren Weg durch das im Recipienten enthaltene Wasser nehmen und die gebildete Kohlensäure aus demselben fortführen mussten, sodann jedoch ein Gefäss mit Kalilauge passierten und so wiederum von der Kohlensäure befreit wurden. Der Sauerstoffgehalt des cirkulierenden Luftvolumens wäre so allmählich verloren gegangen, wenn nicht durch eine entsprecbende Vorrichtung dafür gesorgt worden wäre, dass der Sauerstoff nach Massgabe seines Verbrauches durch neuen, aus einem Recipienten nachströmenden Sauerstoff ersetzt werde. Nach Beendigung des Versuches wurde einerseits die abgeschlossene Luft, andererseits das im Recipienten enthaltene Wasser mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe gasometrisch analysiert und die durch die Kalilauge absorbierte Kohlensäure, nach Austreibung durch Säure volumetrisch bestimmt.

Das Verfahren von Jolyet und Regnard erfordert das beständige Durchblasen von Luft durch das Wasser des Recipienten und ist infolgedessen für die ausserordentlich zarten und empfindlichen pelagischen Glastiere nicht anwendbar. Um über den Gaswechsel dieser Organismen Aufschluss zu erhalten, bediente sich Vernon 65 eines einfacheren

Apparates:

Vernon beliess die Versuchstiere einige Zeit lang in einem abgeschlossenen Wasservolumen und analysierte sodann eine Probe des Wassers. Das Wasser, mit dem der Respirationsraum vor dem Versuche gefüllt wurde, entnahm Vernon einem grösseren Reservoir und bestimmte von Tag zu Tag in einer Probe desselben den Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt. Als Respirationsraum diente eine auf eine Platte gut aufgeschliffene Glasglocke, deren doppelte Tubulierung mit Hilfe einer einfachen Hebervorrichtung das Anfüllen und Durchspülen mit Reservoirwasser, sowie auch die Entnahme von Wasserproben bequem gestattete. Der ganze Apparat war in einem mit Wasser gefüllten Gefäss untergebracht. Die Regulierung der Temperatur dieser äusseren Wasserhülle gestattete Beobachtungen über den Einfluss verschiedener Wärmegrade auf die Vorgänge der Atmung. Nach Beendigung eines Versuches wurde das in der Glocke enthaltene Wasser entleert und die in einer abgewogenen Menge desselben gelösten Gase nach gasometrischen Methoden mit Hilfe der Pflüger'schen Quecksilberluftpumpe quantitativ bestimmt. Da das Volumen der Glocke sowie auch der Gasgehalt des Wassers vor Beginn des Versuches bekannt waren, konnte die durch den Atmungsvorgang bewirkte Kohlensäureproduktion und Sauerstoffabsorption berechnet werden.

Eines auf demselben Prinzipe beruhenden Apparates hatte sich auch Gréhant (2) bei Versuchen über die Atmung der Fische bedient.

Ein allen Anforderungen moderner Wissenschaft entsprechender Respirationsapparat für Wassertiere ist endlich in jüngster Zeit von Zuntz 82) konstruiert worden.

Den Untersuchungen von Jolyet und Regnard einerseits, denen von Vernon andererseits verdanken wir fast alles, was wir über den Chemismus des Gaswechsels mariner wirbelloser Tiere wissen.

2. Das respiratorische Medium. Der Gasgehalt sowohl des Süss-Der Sauerals auch des Meerwassers ist ausserordentlich verschieden und wird des Meer-u. von einer Reihe von Faktoren beeinflusst, die eine kurze Besprechung Süsswasser erfordern.

Grehant fand in einem Liter Seinewasser

6-8 ccm O, 13-17 ccm N, 20-30 ccm CO<sub>2</sub>.

Nach Analysen von Jolyet und Regnard 26) enthielt das Wasser eines Teiches im Liter

7,9 ccm O, 15 ccm N, 23,8 ccm CO<sub>2</sub>, (davon 3,8 ccm freie, 20 ccm gebundene Kohlensäure).

Im Meerwasser fanden die letztgenannten Autoren im Liter

4,8-6,3 ccm O, 12,5-14,1 ccm N, 43,6-71,2 ccm CO<sub>2</sub>, (davon 2,1-9,2 freie, 41,5-62,0 gebundene CO<sub>2</sub>).

Vernon's 65) Analysen ergaben für das Wasser der hohen See 5.75 - 5.81 ccm O, 12.88 - 12.90 ccm N, 46.88 - 46.91 ccm CO<sub>2</sub>.

Ganz andere Zahlen dagegen ergaben die Analysen des durch die Bassins der zoologischen Station in Neapel cirkulierenden Meer-

3,28-5,74 ccm O, 11,76-12,03 ccm N, 65,78-74,29 ccm CO<sub>2</sub>.

Analysen von Meerwasser aus verschiedenen Tiefen, die von Carpenter ausgeführt worden sind, zeigten, dass mit zunehmender Tiefe der Sauerstoffgehalt im allgemeinen um so mehr abnimmt, der Kohlensäuregehalt um so mehr zunimmt, je reicher die Fauna ist, die sich bei Dretschversuchen in der betreffenden Tiefe manifestiert. Bei gleicher Tiefe erscheint der Gasgehalt sehr verschieden, je nachdem ob sich ein reiches Tierleben vorfindet oder nicht. Man müsste infolgedessen beim Mangel einer Gegenwirkung der Vegetation bald zu Tiefen gelangen, die für ein Tierleben ungeeignet sind, wenn nicht durch Diffusionsvorgänge die Kohlensäure zur Öberfläche aufsteigen und der Sauerstoff in die Tiefe dringen könnte und wenn nicht das Meer durch seine Bewegungen den Gasaustausch erleichtern würde\*).

<sup>\*)</sup> In wie hohem Grade die Vegetation die Existenzbedingungen für tierische Organismen zu beeinflussen vermag, lässt sich nach Grehant (\*) durch nachstehende Variation eines bekannten Priestlev'schen Versuches zeigen: Fische von annähernd gleicher Grösse werden in zwei abgeschlossene, gleich grosse Wassermengen gebracht; in das eine Bassin wird eine grüne Wasserpflanze gesetzt. Wird belichtet, so fühlt

Der Sauerstoff kann im Süsswasser unter Umständen erheblich abnchmen. Die Hauptursache dieser Erscheinung ist die Aufnahme organischer Abfallstoffe beim Durchflusse durch grosse Städte. So enthält die Themse oberhalb London's 7,4 ccm Sauerstoff im Liter, in Woolwich dagegen nur 0,25 ccm (Smith). Eine solche Alteration des Wassers bewirkt in grossem Massitabe das Absterben von Fischen und niederen Tieren, wobei jene Tiere überleben, deren Sauerstoffbedürfnis ein relativ geringeres ist. So überleben Aale andere Fischarten und Blutegel können noch dort existieren, wo Flusskrebse längst zu Grunde gegangen sind [ Jolyet und Regnard\*)].

Die Sauerstoffmenge, die Wasser bei 00 zu absorbieren vermag, ist etwa doppelt so gross als diejenige, welche bei 200 aufgenommen wird. Eine Temperatursteigerung kann sonach für das Tierleben verderblich werden. Man beobachtet in Bassins, wo das Wasser nur spärlich erneuert wird, nicht selten, dass ein grosser Teil der Tiere plötzlich während der Sommerhitze zugrunde geht. Doch auch, wenn für reichliche Sauerstoffzufuhr gesorgt ist, sterben die Tiere bei allmählicher Temperatursteigerung vielfach zwischen 27—33°, was jedoch nicht auf Sauerstoffmangel zu beziehen ist. (Vergl. VII. Abschnitt, 1. Kapitel.)

Nach Beobachtungen von Boussingault finden sich in sehr hochgelegenen Seen der südamerikanischen Anden keine Fische. Um zu konstatieren, ob dies auf die infolge des herabgesetzten Luftdruckes verminderte Sauerstofftension zu beziehen sei, evakuierten Jolyct und Regnard die über dem Wasserspiegel eines geschlossenen Recipienten enthaltene Luft. Der Versuch konnte derart variiert werden, dass durch einen schnellen Strom von Sauerstoff dafür Sorge getragen wurde, dass trotz des verminderten Druckes den im Bassin befindlichen Tieren Sauerstoff reichlich zur Verfügung stand. Es ergab sich, dass unter den letztgenannten Bedingungen ein Druck von nur 11 ccm von Fischen gut vertragen wurde, während sonst, offenbar infolge Sauerstoffmangels, bereits eine weit geringere Herabsetzung des Luftdruckes sich als deletär erwies.

Die genannten Forscher führten auch den Nachweis, dass, wenn ein Fisch innerhalb einer abgeschlossenen Wassermasse asphyktisch wird, nur der Sauerstoffmangel, nicht aber etwa eine direkte Giftwirkung der angehäuften Kohlensäure den beobachteten Erscheinungen zu Grunde liegt. Bei reichlicher Zufuhr von Sauerstoff vermag ein Fisch noch bei einer Anhäufung von 211 ccm Kohlensäure in einem Liter Wasser zu leben.

Nach Betrachtungen von Millne-Edwards schwankt der Sauerstoffgehalt des respiratorischen Mediums für Wasserbewohner zwischen

sich der Fisch darin ganz wohl, da die Pflanze Kohlensäure absorbiert und Sauer-

<sup>\*)</sup> Unter den Zerfallsprodukten organischer Substanzen, die dem Tierleben im allgemeinen schädlich sind, ist sicherlich das Ammoniak eines der wichtigsten. Eine Angabe von Bohn 18), derzufolge gewisse Krabbenarten gerade jene roten Algen aufsuchen, die grosse Ammoniakmengen produzieren, ist daher nicht ohne Interesse. Es scheint, dass diese Tiere das aufgenommene Ammoniak durch Kohlensäure, die ihrem Stoffwechsel entstammt, neutralisieren. Bohn meint, das so gebildete Ammoniumkarbonat spiele vielleicht bei der Bildung des Kalkpanzers eine Rolle (s. u. Abschnitt X, Kapitel 3).

3—10 ccm Sauerstoff im Liter. Ein Liter Luft dagegen enthält 210 ccm Sauerstoff. Die Sauerstoffmenge, die einem Wassertiere zur Verfügung steht, ist demnach mindestens 20mal geringer als diejenige, über welche ein luftatmendes Landtier disponiert. Ein Tier, das im Wasser lebt, ist hinsichtlich seiner Atmung etwa in der Lage eines Landtieres, in dessen Atemluft der Sauerstoffgehalt unter 1 % herabgesunken ist.

Eigenartige Verhältnisse bieten stagnierende, an organischem Leben sehr reiche Binnengewässer. Zuntz so) und seine Schüler haben kürzlich den Kreislauf der Gase in solchen zum Gegenstande interessanter

und wichtiger Untersuchungen gemacht.

Bereits durch Versuche von Hoppe-Scyler und Hüfner war festgestellt worden, wie langsam der Sauerstoff durch Diffusion in die Tiefe dringt, selbst wenn die Diffusionsvorgänge durch Wellenschlag und Strömung unterstützt werden. Nach den Berechnungen Hüfner's braucht ein Sauerstoffteilchen mehrere Jahrhunderte, um von der Oberfläche des Bodensees bis auf den Grund desselben zu gelangen.

Nun weist aber Wasser, das reichliche Mengen von Bakterien und fäulnisfähigen Substanzen enthält, eine kolossale Sauerstoffzehrung auf. Solches Wasser, das durch Schütteln mit Luft gesättigt wurde, kann, namentlich im Sommer, bereits nach 1/4 Stunde mehr als die Hälfte seines Sauerstoffes verloren haben (Knauthe). Die langsame Sauerstoffdiffusion von der Oberfläche her könnte also unmöglich der Sauerstoffversorgung solcher Gewässer auch nur annähernd genügen. Im Vordergrunde steht hier vielmehr die Thätigkeit chlorophyllführender Organismen.

Knauthe fand, dass das Wasser eines Dorfteiches, der ungeheuere Mengen chlorophyllhaltiger Flagellaten (Euglena viridis) beherbergte, bei Tage viel mehr Sauerstoff (bis 22 ccm im Liter) enthielt, als reines Wasser beim Schütteln mit Luft aufnimmt (7,1 ccm bei 15%). Der starken Zunahme des Sauerstoffgehaltes im Lichte entsprechend, war andererseits der Sauerstoffverbrauch bei Nacht sehr gross. So sank der Sauerstoffgehalt jenes Teiches bei Nacht bis auf 2 ccm im Liter. "Man versteht bei dieser rapiden Zehrung", sagt Knauthe, "an der natürlich die Atmung der grünen pflanzlichen Organismen, ebenso wie die der Bakterien und Tiere Teil hat, wie leicht es, namentlich in dunklen, warmen Nächten, zu einem vollständigen Sauerstoffverbrauch in diesen Teichen und damit zu einer Erstickung der Tiere kommen kann."

Aehnliche Verhältnisse zeigten Beobachtungen am Wasser der Havel; auch hier sank, namentlich an stagnierenden Stellen, der Sauer-

stoffgehalt bei Nacht bis auf 2 ccm pro Liter.

Selbst so schwaches Licht, wie cs der Mondschein ist, äussert bereits einen deutlichen Effekt. So wurde in einem Falle beobachtet, dass 1½ Stunden nach Beginn des Mondscheines der Sauerstoffgehalt

eines Teiches von 2,7 auf 4,6 ccm im Liter angestiegen war.

Im Winter ist die Lebensthätigkeit der tierischen Organismen im Wasser und infolgedessen auch ihr Sauerstoffverbrauch stark herabgemindert. Dagegen ist bei Sonnenschein die assimilatorische Thätigkeit der chlorophyllführenden Organismen eine sehr lebhafte. Es wird also viel Sauerstoff produziert und wenig verbraucht. "An durch Aufhacken des Eises freiliegenden Stellen des Wassers wurden bei hellem Sonnenschein Sauerstoffwerte bis zu 46 ccm im Liter beobachtet, d. h.

Werte, welche nahezu der Sättigung des Wassers mit reinem Sauerstoff gleichkommen." Ist dagegen durch undurchsichtiges Eis das Licht ausgesperrt, so können allmählich die Fische ersticken. von Löchern in das Eis hat also nicht den Zweck, die Diffusion des Sauerstoffes zu ermöglichen, sondern vielmehr dem Lichte Zutritt zu verschaffen. Die Löcher im Eise verfehlen daher gänzlich ihren Zweck, wenn man sie, wie dies vielfach geschieht, um sie offen zu halten, mit Strohbündeln u. dergl. anfüllt.

Auch die Luftelektricität übt, nach den Angaben von Zuntz, einen grossen Einfluss auf den Gasgehalt des Wassers. Aufziehende Gewitter bewirken eine starke Sauerstoffzehrung; so erklärt sich das

oft beobachtete Absterben der Fische bei Gewittern.

Aus den Beobachtungen von Petterson, Natterer und Knudsen geht hervor, dass auch der Gasgehalt des Meeres durch analoge Faktoren beeinflusst wird. Doch sind, entsprechend dem unvergleichlich geringeren Reichtum an Organismen, die Schwankungen hier natürlich weit geringere. Immerhin kommt auch hier die Abhängigkeit der im Wasser enthaltenen Gase von der Art und der Menge der darin lebenden Organismen in deutlichster Weise zum Ausdruck.

So hat z. B. Knudsen 71) durch sehr zahlreiche, an Bord eines dänischen Kreuzers im nördlichen Teile des atlantischen Oceans ausgeführte Untersuchungen ermittelt, dass überall dort, wo das Plankton hauptsächlich aus Tieren besteht, der Sauerstoffgehalt des Seewassers relativ klein ist; dagegen findet sich an jenen Stellen, wo das Plankton vorwiegend pflanzliche Natur aufweist, ein viel grösserer Sauerstoffgehalt:

z. B. Seewasser, sehr reich an Copepoden CO, 42,60 ccm O 6,10 ccm im Liter " Diatomeen CO, 41,11 " O 7,66

Einfluss der

3. Abhängigkeit der respiratorischen Aktivität von der Tempe-Temperatur ratur, der Grösse etc. Jolyet und Regnard beobachteten, dass die Atmungsthätigkeit von Fischen in ausserordentlich hohem Grade durch die Temperatur beeinflusst wird. Eine Erhöhung der Temperatur von 2º auf 30º bewirkte eine Steigerung des Sauerstoffverbrauches auf das 10 fache.

> Vernon<sup>65</sup>), der die einschlägigen Verhältnisse mit der grössten Sorgfalt untersucht hat, wählte als Mass der respiratorischen Aktivität die pro Kilogramm Tier und pro Stunde verbrauchte Sauerstoffmenge in Decimilligrammen. Die respiratorische Aktivität wurde graphisch als Ordinate, die Temperatur als Abscisse verzeichnet und die Zunahme des Gaswechsels mit der Temperatur so für die verschiedensten Tiere durch geradlinig oder gekrümmt aufsteigende Linien ersichtlich gemacht.

> Wurde die respiratorische Aktivität verschiedener Tiere bei einer mittleren Temperatur von 160 verglichen, so fanden sich kolossale Differenzen. Den niedrigsten Wert wies eine Salpe auf. Wurde die respiratorische Aktivität einer Salpe = 1 gesetzt, so ergaben sich folgende Werte: Für die untersuchten Medusen und Rippenquallen 1,3-3,7, für Amphioxus lanccolatus 18,0, für Octopus 45,0, für verschiedene Knochenfische 48-60. Merkwürdigerweise fand sich bei einem Vertreter des Tierkreises der Protozoen, der Radiolarie Collozoum, ein ausserordentlich hoher Wert (40.5).

Wird dagegen die respiratorische Aktivität bei einer mittleren Temperatur von 16° als Einheit gewählt, so ergiebt sich als Mittel aus allen an den verschiedensten Tieren ausgeführten Beobachtungen, für 100 ein Wert von 0,61 (also etwa 2/2 des vorigen); für 240 ein Wert von 1,8 (also nahezu das Doppelte).

Als Temperaturinkrement bezeichnete Vernon die Zahl, welche angiebt, um wievielmal grösser die respiratorische Aktivität bei 24° ist, als bei 100. Diese Zahl variierte bei den untersuchten Arten sehr beträchtlich (zwischen 1,9-5,1). Die grössten Werte fanden sich bei zarten transparenten pelagischen Tieren, so bei den Rippenquallen Beroë, Cestus veneris, bei Medusen, Salpen und bei der zu den Gastropoden zählenden Pterotrachea; die kleinsten Werte dagegen ergeben sich bei den Fischen.

Innerhalb derselben Species wird die Grösse der respiratorischen Einfluss der Körpergrösse Aktivität in hohem Grade von der Körpergrösse beeinflusst, insofern kleinere Tiere stets einen lebhafteren Gaswechsel aufweisen als grössere. Dieses Gesetz scheint ausnahmslos in der Tierreihe zu gelten und macht sich nicht nur innerhalb derselben Art geltend, sondern auch zwischen verwandten Species. Bei Warmblütern ist der Grund dieser Erscheinung ohne weiteres klar: Kleine Tiere besitzen eine, im Verhältnis zu ihrem Körpergewicht relativ grosse Oberfläche; ihre Wärmeabgabe an die Umgebung ist dementsprechend gross und die Aufrechterhaltung ihrer Körpertemperatur erfordert eine lebhafte respiratorische Thätigkeit. Der Grund dieser Erscheinung bei poikilothermen Wassertieren ist dagegen nicht ohne weiteres einzusehen. Die von Vernon geäusserte Vermutung, dass die Aufrechterhaltung des osmotischen Gleichgewichtes zwischen den Geweben und dem äusseren Fluidum ein Aufgebot vitaler Energie erfordert, das bei kleineren Tieren wegen ihrer relativ grösseren Oberfläche verhältnismässig grösser sein muss, dürfte sich vom physikalischen Standpunkte schwerlich aufrecht erhalten lassen.

Berechnet man die respiratorische Aktivität nach dem Gesamt-Die respiratorische Aktivität des Körpers, so erhält man noch kein richtiges Bild von utität beder relativen Intensität der sich in den Geweben des betreffenden Tieres Gehalt den abspielenden oxydativen Prozesse; ein solches erfordert unbedingt die Körpers an organischer Berücksichtigung des Wassergehaltes, bezw. des Gehaltes an anorga-Substanz nischer Substanz.

Zarte pelagische Tiere enthalten so wenig organische Substanz, dass die Menge derselben weit geringer ist, als der Salzgehalt des in ihnen enthaltenen Wassers. Unter den von Vernon untersuchten Tieren besass der zierliche Venusgürtel (Cestus Veneris) den geringsten Gehalt an organischer Substanz  $(0.24^{\circ}/_{\circ})$ ; einen ähnlich niedrigen Wert ergab Salpa punctata, während sich bei anderen pelagischen Glastieren (Quallen, Siphonophoren, Pterotrachea etc.) Zahlen zwischen 0,4 und 0,6% fanden. Die Schleierschnecken (Tethys fimbria) enthalten 1.2%, Octopus und Amphioxus etwa 12%, Knochenfische 16 bis 22%, Säugetiere etwa 30% organischer Substanz in ihren Geweben.

Betrachtet man die respiratorische Aktivität unter Berücksichtigung

der erwähnten Faktoren, so ergiebt sich die überraschende Thatsache, dass den zurten, pelagischen Glastieren ein Gaswechsel zukommt, der in

seiner Intensität meist denjenigen des Menschen übertrifft. Die Rippenqualle Beroë steht in dieser Hinsicht auf gleicher Linie mit Cephalopoden und Knochenfischen. In den Zellen der Radiolarie Collozoum spielen sich oxydative Prozesse ab, die diejenigen in den Geweben des Frosches etwa um das 40 fache an relativer Intensität übertreffen (Vernon).

Asphyxic

Die Bestimmung des respiratorischen Conficienten, d. h. des Verhältnisses zwischen abgegebener Kohlensäure und aufgenommenem Sauerstoff, ergiebt bei Meeresbewohnern der verschiedensten Art unter normalen Lebensverhältnissen Werte zwischen 0.65-0.96\*). Es wurden nun von Vernon Versuche an asphyktischen Tieren ausgeführt, um festzustellen, ob denn niedere Organismen fortfahren, Kohlensäure zu produzieren, auch wenn nahezu aller Sauerstoff im Wasser verbraucht ist. Es ergal sich, dass im Verlaufe der Asphyxie der respiratorische Quotient regelmässig bedeutend ansteigt; einigemale wurden Werte über 2,0 beobachtet; in einem Falle (bei Amphioxus), stieg der respiratorische Quotient sogar bis zu der exorbitanten Höhe von 4,45 an. Der Sauerstoffgehalt des Wassers sank, wenn man die Tiere darin ersticken liess, meist auf etwa 0,3 ccm im Liter ab, zuweilen auch noch tiefer Solange sich der Sauerstoffgehalt des Wassers (0.06 ccm im Liter). über 0,5 ccm im Liter hielt, bemerkte man kein Ansteigen des respiratorischen Coefficienten über die Norm. Erst unter 0,4, wenn also der Sauerstoffgehalt auf weniger als ½10 des gewöhnlichen Wertes gefallen war, gab sich die Asphyxie im Ansteigen des respiratorischen Coefficienten zu erkennen. Die Kohlensäureproduktion persistiert also noch zu einer Zeit, wo nur noch wenig oder gar kein Sauerstoff aufgenommen werden kann \*\*).

Einfluss der Gefangen-

4. Eine besondere Besprechung erfordern die Beobachtungen über schaft auf die respiratorischen Vorgänge pelagischer Tiere. Unter dieser Bezeichnung fasst man alle jene tierischen Organismen zusammen, welche (- zum Unterschiede von den Angehörigen der Küsten- und Tiefseefauna, die sich teils kriechend, teils schwimmend an den Ufern und am Grunde des Mecres bewegen oder aber festgewachsen ihren Lebensverrichtungen nachkommen —) frei schwebend in der Tiefe oder an der Oberfläche des Meeres leben. Es handelt sich meist um Tiere von gallertig weicher Konsistenz, grosser Zartheit und glasartiger Durchsichtigkeit. Zu der pelagischen Fauna (Plankton) gehören z. B. zahl-

unter Entwickelung von Kohlensäure zu leben.

<sup>\*)</sup> Bohn fand unter Jolyet's Leitung, dass der respiratorische Koefficient, der bei den dekapoden Crustaceen im allgemeinen etwa 0,8 beträgt, bei gewissen Küstenkrabben (Platyonichus latipes, Carcinus maenas, Tachygrapsus marmoratus) viel kleiner wird (0,35—0,57). Eine Krabbe (Gonoplax rhomboides) verhält sich sogar anscheinend in ihrem Gaswechel wie eine Pflanze, indem sie erhebliche Mengen Kohlensäure verbraucht, statt abzugeben. Diese auffallende Erscheinung erklärt sich dadurch, dass die respiratorische Kohlensäureabgabe durch die gleichzeitige Aufnahme und Fixation von Kohlensäure zum Zwecke der Bildung von Karbonaten maskiert wird. Dieser Vorgang scheint sich, im Zusammenhange mit dem Bau des Panzers, vor Beginn des Winters zu vollziehen (Vergl. A. Girard, Sur la calcification hibernale; Compt. rend. Soc. Biol. (10), 5, p. 1013).

\*\*) Nach Pieri\* vermag die Muschel Tapes decussata in einer Wasserstoff-oder Stickstoffatmosphäre im Sommer 3—4 Tage lang, im Winter 6—8 Tage lang

reiche Protozoen, Medusen, Rippenquallen und Salpen, manche Crustaceen und Gastropoden. Diese Organismen sind durch ihre glasige Leibesbeschaffenheit der Durchsichtigkeit des Meerwassers angepasst.

Den meisten pelagischen Tieren ist in der Gefangenschaft nur eine kurze Lebensdauer beschieden; in der Regel sind sie durch die abnormen Verhältnisse im Aquarium derart alteriert, dass sie gar keine Nahrung zu sich nehmen; ihre eigenen Gewebe dienen ihnen als Energiequelle und demzufolge schwindet ihre Leibessubstanz sehr schnell. Vernon fand bei Rhizostomen, welche Medusen länger als andere pelagische Tiere die Gefangenschaft vertragen, einen durchschnittlichen Gewichtsverlust von 8 % der Leibessubstanz pro Tag. Das Gewicht eines Tieres am Schlusse einer längeren Versuchsreihe betrug in einem Falle nur ½, in einem anderen Falle gar nur ½, des Anfangsgewichtes. Bei anderen Medusen (Carmarinen), die nicht länger als 10 Tage im Aquarium gehalten werden konnten, betrug der tägliche Verlust 5 bis 31 % der Leibessubstanz; bei Beroë wurde ein täglicher Durchschnittsverlust von 15%, bei Cestus Veneris von 12%, bei Salpa Tilesii von 10% erhalten, und ähnliche Verhältnisse sind auch für andere pelagische Glastiere zu konstatieren, vorausgesetzt, dass ihnen eine genügend lange Lebensdauer vergönnt ist.

Wurde bei solchen Tieren die respiratorische Aktivität an aufeinanderfolgenden Tagen experimentell festgestellt, so fand sich, wie zu erwarten, bei den meisten Tieren eine allmähliche Abnahme derselben. Bei Rippenquallen und Salpen schienen aber die Bestimmungen überraschenderweise eine sehr erhebliche Zunahme der Intensität des Gaswechsels zu ergeben, trotzdem die Kondition der Tiere sich sichtlich verschlechtert hatte.

Unter Vernachlässigung der nicht eiweissartigen Gewebsbestandteile und unter der Voraussetzung, dass das Eiweiss durch die oxydativen Vorgänge im Organismus vollständig zu Kohlensäure, Wasser und Harnstoff oder Harnsäure verbrannt werde, lässt sich aus der beobachteten respiratorischen Aktivität, also aus dem täglichen Sauerstoffkonsum und aus der Kohlensäureproduktion berechnen, wie gross der für die Instandhaltung der respiratorischen Vorgänge notwendige, tägliche Verbrauch an Leibessubstanz sein müsse. Würde der Verlust an Leibessubstanz thatsächlich nur durch die Eiweissverbrennung zum Zwecke der Atmung bedingt sein, so müsste sich die Beobachtung mit der Rechnung einigermassen decken. Das ist aber nicht im entferntesten der Fall; der Gewichtsverlust ist vielmehr bei Rippenquallen thatsächlich 10 mal grösser, als die Rechnung es erfordert. Ein Teil dieses Defizits mag allerdings durch Wasserverlust infolge Schrumpfung bedingt sein; im wesentlichen erklärt er sich aber derart, dass sich ein erheblicher Teil der Gewebe unoxydiert im Wasser löst, dass sich sonach eine partielle Desintegration der Gewebe, noch während das Tier lebt, vollzieht. Die scheinbare Zunahme der respiratorischen Aktivität erklärt sich also einfach aus der oxydativen Zersetzung in das Wasser gelangter Zerfallsprodukte.

5. Um eine ungefähre Vorstellung von der absoluten Grösse des Absolute Grösse des Grösse des Gaswechsels bei niederen Tieren zu geben, mögen hier schliesslich einige Sauerstottder von Jolyet und Regnard ermittelten Zahlen Raum finden.

Das Volumen absorbierten Sauerstoffs pro Kilo Tier und pro Stunde beträgt

für	Asteracanthion rubens (Seestern)		32,0 c	cm 8	Sauerstoff
	Hirudo officinalis (Blutegel)		23,0	,,	,,
	Ostraea edulis (Auster)		13,4	99	"
	Mytilus edulis (Miesmuschel)			;,	"
	Cardium edule (Herzmuschel		14,8	••	1)
	Octopus vulgaris (Krake)		44,0	,,	1,
	Astacus fluviatilis (Flusskrebs .		38,0	"	"
	Homarus vulgaris (Hummer)			,,	**
	Palinurus quadricornis (Languste)		44,2	,,	1)
	Cancer pagurus (Taschenkrebs) .			,,	<b>)</b> )
	Palaemon squilla (Garneele)		125,0	21	**
	Gammarus pulex		132,0	,,	***
	Verschiedene Süsswasserfische .		29,0-	- 55,7	ccm Sauerstoff
	Seefische		45.3 —	171.0	

O. Cohnheim<sup>82</sup>), der in jüngster Zeit die Kohlensäureabgabe verschiedener Echinodermen verglich, fand dieselbe bei kleinen Holothurien (0,179 g CO<sub>2</sub> pro Kilo und Stunde) relativ grösser als bei grossen Exemplaren (0,116 g CO<sub>2</sub>). Doch ist die Menge der produzierten Kohlensäure auch im günstigsten Falle etwa 30mal geringer als bei Fröschen von gleichem Körpergewicht.

### III. Die Atmung der Landtiere.

Historisches

1. Vauquelin<sup>2</sup>) scheint der erste gewesen zu sein, der über die Atmung niederer landbewohnender Tiere experimentierte; seine Versuche bezogen sich auf den Gaswechsel der Heuschrecke und einiger Schnecken. Weitere Experimente in dieser Richtung rühren von Spallanzani<sup>3</sup>), Sorg<sup>4</sup>), Treviranus<sup>8</sup>), Newport<sup>9</sup>) her; doch sind die Hülfsmittel, deren sich diese Forscher bedienten, zu mangelhafte, (z. B. Bestimmung des Sauerstoffs durch Erhitzen mit Phosphor und dergl.) als dass ihren gasometrischen Beobachtungen ein grosser Wert zugesprochen werden Treviranus 8) erkannte, dass die Kohlensäureproduktion mit steigender Temperatur und mit der Intensität der willkürlichen Bewegungen zunimmt; er fand sie relativ gross bei Bienen, Hummeln, Tagschmetterlingen, gering dagegen bei den Larven von Schmetterlingen und Käfern und noch geringer bei Würnern. Aehnliche Beobachtungen rühren auch von Newport9) her. Dieser experimentierte auch über die Dauer des Lebens niederer Tiere in verschiedenen Medien. Er fand unter anderem, dass sich Schmetterlingslarven noch nach einem 12 stündigen Aufenthalte in einer Wasserstoffatmosphäre, sowie auch nach 2 stündigem Verweilen unter Wasser erholen, während sie durch giftige Gase, wie Salpetersäuredämpfe oder Chlorgas, viel schneller, durch Blausäure fast augenblicklich getötet werden.

Erst seitdem Regnault und Reiset 12) die Technik der Respirationsversuche zu einem hohen Grade von Vollkommenheit ausgebildet hatten, konnte man nähere Aufschlüsse über die Vorgänge des Gaswechsels niederer Tiere erwarten. Die wesentlichen Ergebnisse, zu denen die Untersuchungen an Wasserbewohnern geführt haben, sind im vorigen Kapitel mitgeteilt worden. Unter den landbewohnenden Tieren sind es

namentlich die Insekten, deren Gaswechsel Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden ist. Die hochgradige Vervollkommnung der Respirationsapparate durch Pettenkofer und Voit machte ihren fördernden Einfluss auch hier geltend.

2. Unter diesen Versuchen dürften diejenigen Luciani's 49, 59, 63) das grösste physiologische Interesse für sich in Anspruch nehmen. Luciani hat im Verein mit seinen Schülern in einer Reihe von Untersuchungen mit grosser Konsequenz und Gründlichkeit die Aufgabe durchgeführt, die respiratorischen Vorgänge bei ein- und demselben Insekt während aller seiner Entwickelungsstadien zu verfolgen, und zwar wählte er zum Gegenstande seiner Untersuchung den Seidenspinner (Bombyx mori).

Im Leben der Eier von Bombyx mori kann man nach Luciani Respiratorische Vorund Piutti 49) drei Perioden unterscheiden: Zunächst die Sommerperiode, gänge im sodann die Ueberwinterung, endlich die Periode der Entwickelung Entwicke("Inkubation"), die mit dem ersten Anstiege der Temperatur im Frühling Seidenberinnt und mit dem Ausgahlünfen den Reune des gegennenten Seiden beginnt und mit dem Ausschlüpfen der Raupe, des sogenannten Seidenspinners wurms, endigt. Wie auch durch Untersuchungen von Duclaux 22) festgestellt worden ist, kommen die physiologischen Vorgänge im Ei in der Gasabgabe desselben zum Ausdrucke. Dieselbe ist sehr lebhaft zur Zeit der Sommerperiode, während die blassgelbe Farbe des Eies in braungrün übergeht. Die respiratorische Thätigkeit nimmt dann allmählich ab und das Ei verfällt in den Winterschlaf; während dieser Zeit ist die Gewichtsabnahme sehr gering und das Ei erscheint sehr widerstandsfähig gegen Temperaturänderungen und gegen Luftentziehung. Die respiratorische Thätigkeit wird der Menge des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs angepasst und demzufolge ist die Kohlensäureabgabe in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff relativ gross, in einer Stickstoffatmosphäre dagegen minimal. Bei einer Temperatur von 8-10° giebt 1 Kilo der Eier im Laufe von 24 Stunden im Mittel 0,18 g Kohlensäure ab; bei weiterer Abkühlung auf 0 0 jedoch nur 0,05 g. Werden die Eier zu lange Zeit einem Mangel an Sauerstoff ausgesetzt, so werden sie asphyktisch. Je höher die Aussentemperatur ist, desto schneller tritt, unter sonst gleichen Verhältnissen, die Asphyxie ein. In trockener Luft geben die Eier Wasser ab; bei erheblicher Austrocknung kann die Respiration ganz sistieren und das Leben latent werden, mit der Möglichkeit, unter günstigen Verhältnissen wieder zu erwachen.

Während der im Frühling beginnenden Entwickelungsperiode bedingt eine Erhöhung der Lufttemperatur ein regelmässiges Anwachsen der Kohlensäureabgabe. Auch macht sich der beschleunigende Einfluss der Feuchtigkeit auf die respiratorischen Prozesse in höherem Masse geltend, als während der Ueberwinterung, wo alle Lebensvorgänge verzögert sind. Während der Entwickelungsperiode zeigt das Ei auch eine weit höhere Empfindlichkeit gegen Schädlichkeiten aller Art, insbesondere gegen Temperaturschwankungen und Sauerstoffmangel, als dies während der Dauer des Winters der Fall war\*). Kurze Zeit vor dem

<sup>\*)</sup> Nach Quajat \*\*) ist eine Beimengung einer sehr geringen Menge von Quecksilberdampfen zur Luft im Winter für die Eier unschädlich, während der Entwicke-

Auskriechen der Raupen kann die respiratorische Aktivität eine so lebhafte werden, dass sie die während des Winters bei 0° beobachtete um mehr als das 200fache übertrifft. Die von einem Kilogramm der Eier im Verlaufe von 24 Stunden abgegebene Kohlensäuremenge war in einem Falle von einem Minimum von 0,05 g auf 11,7 g gestiegen. Auch der respiratorische Quotient nimmt stetig zu und überschreitet schliesslich die Einheit.

In der Kohlensäureabgabe der jungen Raupen machen sich nach Luciani und Lo Monaco 63) Tag- und Nachtschwankungen deutlich bemerkbar. Die jungen Raupen sind nämlich ausgesprochen heliotropisch und bewegen sich im Lichte viel lebhafter als im Dunkeln, was in dem Gaswechsel zum Ausdrucke kommt. Der Umstand, dass die Kohlensäureabgabe der Eier solche Schwankungen vermissen lässt, zeigt die Unhaltbarkeit der von Moleschott verfochtenen Meinung, das Licht befördere direkt die oxydativen Vorgänge im Tierkörper, in ähnlicher Weise, wie es bei Pflanzen die Reduktionen vermittelt.

Die Raupen machen nun im Verlaufe eines Monates 5 Häutungen durch. Jeder Häutung geht eine Periode des Schlafes voraus, wo Nahrungsaufnahme und Bewegungen sistiert sind und dementsprechend die Kohlensäureabgabe abnimmt, um während des Erwachens wieder allmählich anzusteigen. Vor der 5. und letzten Häutung dagegen schnellt die Kohlensäureabgabe ganz steil in die Höhe. Diesem maximalen Anstiege folgt dann wiederum ein Absinken, entsprechend der Periode der "Purgation". 2 Tage bevor die Raupe ihren Cocon zu spinnen beginnt, verliert sie den Appetit und entleert ihren Darm; der Körper wird durchsichtiger und heller, welche Veränderungen die Vorbereitung zur Seidenproduktion bedeuten.

Dass die Schmetterlingspuppen atmen, hatte bereits Réaumur konstatiert, indem er beobachtete, dass sie zu Grunde gingen, wenn er sie unter Oel tauchte. Luciani und Lo Monaco 58) fanden die Atmungsthätigkeit der Cocons sehr anschnlich: die Menge der von einem einzigen Cocon im Laufe eines Tages abgegebenen Kohlensäure betrug

durchschnittlich 0,0113 g.

Während des Chrysalidenstadiums machen sich wiederum 4 Phasen bemerkbar. Zunächst eine Periode der Lethargie, sodann eine des Erwachens; darauf folgen wiederum ein kurzdauerndes Stadium des Absinkens der respiratorischen Aktivität und schliesslich ein rapider Anstieg, der dem Ausschlüpfen des Falters unmittelbar vorausgeht [vergl. auch Bataillon 57]].

Die Kohlensäureabgabe der Schmetterlinge zeigt, ähnlich wie diejenige der Raupen, Tag- und Nachtschwankungen; diese Periodicität

lungsperiode jedoch verderblich. Achnliches gilt für den Aufenthalt in einer Kohlensäureatmosphäre, die im tiefen Winter 14 Tage lang, im Sommer dagegen keine 150 Stunden vertragen wird.

Durch kurzdauerndes Elektrisieren mit Hülfe einer Influenzelektrisiermaschine kann die Entwickelung der Seidenwurmeier so mächtig beschleunigt werden, dass es gelingt, innerhalb eines Jahres 2—3 Kulturen fertigzubringen. Sorgfältige Respirationsversuche ergaben, wie es ja zu erwarten war, dass die respiratorische Aktivität durch das Elektrisieren eine bedeutende Erhöhung erfährt.

Auch durch langdauernde Einwirkung von Sauerstoff auf sehr frische Eier kann unter Umständen die Entwickelung derselben beschleunigt werden [Bellati.

Quajat 68)].

ist jedenfalls durch die verschiedene Inanspruchnahme des Muskel- und

Nervensystems bedingt.

Nach P. Bert<sup>40</sup>) erreicht die respiratorische Aktivität des ausgeschlüpften Seidenfalters trotz ihrer Lebhaftigkeit nicht die bei der Raupe vor dem Spinnen beobachtete Höhe und nimmt von Tag zu Tag ab. So lieferte z. B. ein Falter am ersten Tage nach dem Ausschlüpfen 90 ccm, am zweiten Tage 76 ccm und am dritten Tage nurmehr 59 ccm Kohlensäure.

3. Bei niederen landbewohnenden Tieren ist die Intensität der Einfluss der Temperatur respiratorischen Vorgänge in ausserordentlich hohem Grade von der auf den Temperatur abhängig. Es liegen hierüber genaue und interessante Gaswechsel Angaben von Bütschli<sup>23</sup>), H. Schulz<sup>25</sup>) und von Vernon<sup>10</sup>) vor. Vernon

fand, dass eine gleichmässige Steigerung der Temperatur im allgemeinen keine gleichmässige Erhöhung der Kohlensäureproduktion zur Folge hat. Es besteht vielmehr meist ein Temperaturintervall, innerhalb dessen die Kohlensäurenbgabe sich konstant hält. Der Nutzen dieser Einrichtung, vom teleologischen Standpunkte aus betrachtet, ist einleuchtend: Wäre der Stoffwechsel von der Temperatur gänzlich abhängig, so müsste das Tier sein ganzes Verhalten nach der Temperatur und nicht nach seinen eigenen Bedürfnissen einrichten. Bei kaltem Wetter könnte es sich vielleicht nicht genügend bewegen, um seinen Feinden zu entrinnen, und bei warmen Wetter nicht genug Nahrung aufnehmen, um den vermehrten Stoffverbraueh zu decken. So hält sich die Kohlen-säureproduktion beim Regenwurm zwischen 10° und 22¹/2° C und bei den Schnecken zwischen 20°—30° auf gleicher Höhe. Auch bei niederen Wirbeltieren scheinen ähnliche Einrichtungen zu bestehen. Bei Rana esculenta findet sich ein solches Intervall zwischen 150-200, bei Rana temporaria zwischen 60-171/20. Nur bei der Schabe (Periplaneta orientalis) sah Vernon die Kohlensäureabgabe ohne Intervall regelmässig mit der Temperatur zu- und abnehmen. merkenswerterweise zeigten Frösche und Kröten, deren verlängertes Mark an seinem unteren Rande durchtrennt worden war, das gleiche Verhalten. Wurde der Schnitt dagegen weiter oben geführt, so verhielten sich die Tiere in dieser Hinsicht ganz wie normale. Daraus geht hervor, dass bei Fröschen eine Abhängigkeit des Gewebsstoffwechsels von nervösen Centren besteht und man wird schwerlich fehlgehen, wenn man eine solche auch bei anderen niederen und höheren Tieren vermutet.

Wird der Mittelwert der Kohlensäureabgabe zwischen 2° und 30° beim Frosche = 1 gesetzt, so ergiebt sich als analoger Wert für Frösche mit durchschnittenem Halsmarke 0,55-0,66, für den Regenwurm 0,45, für Schnecken 0,88, für Schaben 3,03.

Die Steigerung der Kohlensäureproduktion innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen ist eine kolossale. Sie ist bei 300 für die Weinbergschnecke 10--13mal, für den Regenwurm 4-6mal so gross als bei 20.

Bei den Warmblütlern bestehen Einrichtungen zur Erhaltung einer konstanten Körpertemperatur. Infolgedessen reagieren diese Tiere auf eine Herabminderung der äusseren Temperatur mit einer Steigerung der oxydativen Vorgänge in den Geweben, die in einer Erhöhung der Kohlensäureproduktion zum Ausdrucke kommt. Ein Absinken des Gaswechsels mit der Temperatur findet sich unter den Säugetieren nur bei Winterschläfern.

Vergleich

4. Die Intensität des respiratorischen Gaswechsels ist insbesondere der respira-torischen bei den Insekten eine sehr grosse. Bereits Regnault und Reiset<sup>12</sup>) Aktivität bei gaben an, dass die Atmung der Insekten eine viel lebhaftere sei, als nen Tier- diejenige der Reptilien und in ihrer Intensität derjenigen der Säugetiere nahekomme. Bütschli 28) meint, die Kohlensäureabgabe der Küchenschabe sei relativ zu ihrem Körpergewichte grösser sei, als dicjenige des Menschen.

Schliesslich mögen einige von Pott 24) für den Gaswechsel von Repräsentanten verschiedener Tierklassen ermittelte Vergleichszahlen

Als Kohlensäureabgabe von 100 g Tier im Verlaufe von 6 Stunden wurde ermittelt:

> für kleine Säugetiere 0,90-5,32 g 4,40-5,46 ,, 0,17-0,25 ,, 0,19-1,87 ,, " Insekten . . . 0,44—1,76 " ", Schnecken . . 0,07—0,16 ", Würmer . . . 0,30—0,46 ",

bedürfnis parasiten

5. Eine biologische Ausnahmsstellung hinsichtlich der respirader Darm- torischen Verhältnisse nehmen die Darmparasiten ein.

Es ist vielfach die Vermutung ausgesprochen worden, dass die Quelle der Muskelkraft nicht sowohl in den oxydativen, als vielmehr in den Spaltungsprozessen, die sich in den Geweben abspielen, zu suchen sei. Das Sauerstoffbedürfniss verschiedener Tiere scheint in keiner direkten Beziehung zu der geleisteten Muskelarbeit zu stehen, wohl aber zu der Wärmeproduktion. Von diesem Gesichtspunkte aus gelangte Bunge<sup>34</sup>) zu der Vermutung, bei den Entozoen warmblütiger Tiere müsse das Sauerstoffbedürfnis auf ein Minimum reduziert sein. - Im Darminhalt sind bei den genauesten Analysen keine quantitativ bestimmbaren Mengen Sauerstoff gefunden worden; auch vollziehen sich darin energische Reduktionsprozesse unter Auftreten von nascierendem Wasserstoff, die kräftig genug sind, um eine Reduktion von Sulfaten zu Sulfiden und von Eisenoxyd zu Oxydul zu bewirken. Es wäre aber von vornherein denkbar, dass die Parasiten, indem sie sich der Darmwand anschmiegen, den aus den Geweben herausdiffundierenden Sauerstoff aufnehmen.

Bunge<sup>50, 51</sup>) brachte Spulwürmer aus dem Darme der Katze und des Hechtes in eine mit ein wenig Soda versetzte Kochsalzlösung (10/0); die Flüssigkeit wurde über Quecksilber abgesperrt und der darin enthaltene Sauerstoff durch Auskochen und überdies durch Anwendung von kräftig reduzierenden Substanzen (Pyrogallol, Eisenoxydul, unterschwefeligsaurem Natron) möglichst vollständig entfernt. Die Spulwürmer lebten in der sauerstofffreien Flüssigkeit nicht weniger als 4-6 Tage, wobei sie sehr lebhafte Bewegungen ausführten und, offenbar infolge von Spaltungsprozessen in ihren Geweben, reichliche Mengen von Kohlensäure abgaben.

Die Beobachtungen Bunge's sind in neuester Zeit durch die interessanten Untersuchungen Weinland's 85) bestätigt und erweitert worden.

Ascaris lumbricoides, aus dem Darme des Schweines, lebt in ausgekochter Kochsalzlösung (1 %) etwa 4—6 Tage; es macht dabei keinen wesentlichen Unterschied, ob ein Sauerstoff- oder Wasserstrom durchgeleitet wird. Dagegen wird die Lebensdauer der Würmer auf 7—9 Tage verlängert, wenn die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt wird. Die Ascariden sind eben normalerweise dem hohen Kohlensäuregehalt des Darmsaftes angepasst.

Die Ascariden geben, nach Weinland 85), an die umgebende Flüssigkeit eine Säure von charakteristischem buttersäureartigem Geruch ab, die beim Destillieren in Form öliger Tropfen übergeht. Ihr durch Erwärmen mit Calciumcarbonat gebildetes, schön krystallisierendes Kalksalz zeigt die für buttersauren und valeriansauren Kalk charakteristische Eigenschaft, in der Hitze schwerer löslich zu sein, als in der Kälte. Auf Grund der Analyse (Ca-Bestimmung) schliesst Weinland, dass es

sich um das Kalksalz der Valeriansäure handle.

Ascariden sind, wie Weinland festgestellt hat (s. u. unter "Glykogen") ausserordentlich reich an Glykogen; ihre Trockensubstanz enthält  $20-34~^0/_0$  von diesem Kohlehydrat. Weinland <sup>84</sup>) hat nun durch sorgfältige quantitative Versuche festgestellt, dass Ascariden, die in ausgekochter Kochsalzlösung gehalten wurden, pro Tag und 100 g Körpersubstanz etwa 0,7 g Glykogen, 0,1 g Zucker, jedoch kein Fett einbüssten und gleichzeitig 0,4 g Kohlensäure und 0,3 g Valeriausäure produzierten. Es ergiebt sich daraus der Schluss, dass das Glykogen in Kohlensäure und Valeriansäure gespalten worden sei, welcher Vorgang vielleicht durch die Gleichung  $\frac{4 \, C_6 \, H_{12} \, O_6}{(720)} = 9 \, CO_2 + 3 \, C_5 \, H_{10} \, O_2 + 9 \, H_2$  ausgedrückt werden könnte.

Es scheint sich dabei um einen echten Gärungsvorgang zu handeln; Weinland<sup>86</sup>) konnte auch zeigen, dass sich in dem nach dem Buchner'schen Verfahren aus Ascariden hergestellten Presssafte die anscheinend fermentative Spaltung von Glykogen unter Bildung von Kohlensäure und Valeriansäure vollzieht.

Berechnet man auf Grund obiger Gleichung die bei diesem Spaltungsvorgange gebildete Wärmemenge, so ergiebt sich, dass dabei jedenfalls weniger als <sup>1</sup>/<sub>4</sub> jener Kalorienzahl produziert wird, welche bei der vollständigen Verbrennung des gleichen Kohlehydratquantums zu Kohlensäure und Wasser entstehen müsste. Eine so schlechte Ausnützung der Nahrung ist nur bei Tieren möglich, denen einerseits Nahrung überreichlich zu Gebote steht und überdies noch Wärme von aussen zugeführt wird, wie dies ja bei den Parasiten, welche im Darme von Warmblütlern leben, der Fall ist.

"Während für gewöhnlich beim Tiere", sagt Weinland <sup>85</sup>), "oxydative und nichtoxydative Zersetzungen vereinigt sind, ist hier ein bedeutend einfacherer Fall verwirklicht. Der oxydative Abschnitt an der Stoffzersetzung fehlt vollständig und nur der ohne Verbrennung, ohne Saucrstoffzufuhr ist vorhanden."

5. Unter einigermassen ähnlichen biologischen Verhältnissen, wie Sauerstoffdie Darmparasiten leben auch die Schlammbewohner. Auch im Schlammbewohner

Schlamme kommt es infolge von Fäulnissprozessen zu einer Bildung reduzierender Substanzen, und die sich entwickelnden Gase, wie Kohlen-

säure und Sumpfgas, verdrängen die atmosphärische Luft.

Bunge 50) sah, dass Blutegel in ausgekochtem Wasser 4 Tage lang leben konnten. Pferdeegel (Haemopsis) gingen nach 3 Tagen, Planarien (Strudelwürmer) nach 1—2 Tagen, Regenwürmer nach einem Tage, Schnecken nach einem halben Tage, Krebse, Wasserkäfer, Milben und Asseln schon im Laufe weniger Stunden zu Grunde.

Aeltere Angaben über eine sehr lange Lebensdauer eingegypster Tiere wurden von *Richet* und *Rondcau*<sup>37</sup>) auf Grund von Versuchen an Fröschen und Blutegeln dahin gedeutet, dass der Gyps thatsächlich

für Luft durchlässig sei.

Bei einem Wurme, dem zu den Nematoden zählenden Gordius aquaticus, fand Bunge<sup>50</sup>) ein eigentümliches Verhalten: "Entzieht man ihm den Sauerstoff, so stellt er bald alle Bewegungen ein und scheint tot. Bringt man ihn, nachdem er 24 Stunden in diesem scheintoten Zustande verharrt hat, wieder mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so erwacht er und bewegt sich wieder mit der früheren Lebhaftigkeit. Dieses Verhalten habe ich an keinem anderen Wurm beobachtet. Alle übrigen, deren Verhalten ich bisher geprüft habe, sind, sobald sie einmal nach der Sauerstoffentzichung ihre Bewegungen eingestellt haben, nicht mehr zu beleben."

Bunge zieht aus seinen vorerwähnten Beobachtungen folgende interessante biologische Schlussfolgerung: "Es scheint mir beachtenswert, dass im Darme der höheren Tiere nur solche Organismen vorkommen, unter deren freilebenden nächsten Verwandten sich welche finden, die gleichfalls die Fähigkeit besitzen, längere Zeit ohne Sauerstoff zu existieren . . . Den parasitischen Cestoden und Nematoden entsprechen die schlammbewohnenden Turbellarien und Nematoden . . . Nur dadurch, dass die Würmer als Schlammbewohner eine Vorschule durchgemacht hatten, waren sie befähigt, in den Darm höherer Tiere einzuwandern. Die niederen Tiere aber, von denen die Würmer abstammen, waren wahrscheinlich Sauerstoffatmer."

#### Litteratur.

1) Boyle, New pneumatical experiments about respiration. Phil. Transact. 1670, p. 2011—2035 (citiert nach Jolyet und Regnard s. u.).

2) Vauquelin, Annales de Chimie, 12, 1792, p. 273 (citiert nach Treviranus s. u.).

3) Sennebier, Mémoires sur la Respiration par Spallanzani, traduits en français d'après son manuscrit inédit par J. Sennebier, Genève 1803 (citiert nach Treviranus s. u.).

4) Sorg, Disquisitio physiologica circa respirationem insectorum et vermium. Rudolstadt 1805 (citiert nach Treviranus s. u.).

5) Provençal u. Humboldt, Mémoires de physique et chimie de la Société d'Arcueil 1809
 (citiert nach Jolyet u. Regnard s. u.).
 6) Tiedemann, Anatomie der Röhrenholothurie, des pommeranzfarbigen Seesterns und des

Steinigels. Landshut 1816 (citiert nach Ludwig s. u.).

7) Nitsch, Ueber das Atmen der Hydrophilen. Archiv für die Physiologie von Reil,
Bd. 10, 1811, p. 440 (citiert nach Millne-Edwards Leçons etc., 2, p. 181).

- 8) Treviranus, Versuche über das Atemholen der niederen Tiere. Zeitschr. für Physiol. von Tiedemann u. Treviranus, 4, 1832, p. 1—39.
- 9) Newport, On the respiration of Insects. Philos. Transact., 126, 1836, p. 529-566.
  10) Quatrefages, Mémoire sur la Synapte de Duvernoy. Ann. des sciences nat., 2. Série, Zool., 17, 1842, p. 19-93.

- 11) Morren, Sur les variations d'oxygène dissout dans l'eau, considerées comme pouvant amener la mort des poissons. Comptes rendus, 1845.
- 12) Regnault u. Reiset, Recherches chimiques sur la respiration des animaux des diverses classes. Ann. de Chimie, 3. Série, 26, 1849, p. 483-490.
- 13) Pourtalès, On the Holothuriae of the Atlantic Coast of the United States. Proceed. Americ. Assoc. Adv. Science, 5. Meet., Washington 1851, p. 712 (citiert nach Ludwig s. u.).
- 14) Quatrefages, Études sur les types inférieurs de l'embranchement des Annelés. Mémoire sur le Branchellion d'Orbigny. Ann. des sciences nat., III. Série (Zool.), 18, 1852, p. 310.
- 15) Williams, On the mechanism of aquatic respiration in invertebrate animals. Annals of Nat. History, II. Serie, 12, 1853, p. 407.
- 16) Millne-Edwards, Leçons sur la physiologie et l'anatomie comparée, Bd. 2, 1857,
- p. 6-12, 17, 38, 45-48, 94-118, 139, 145, 180-181, 192.

  17) Semper, Reisen im Archipel der Philippinen, II. Teil, 1. Bd., Holothurien 1868 (cit. nach Ludwig s. u.).
- 18) V. Müller, Ein Käfereudiometer Vorschlag zu einem Vorlesungsversuch. Poggendorss's Annalen d. Physik u. Chemie, 1872, p. 455-459.
- 19) W. Detmer, Respiration der Larven von Tenebrio molitor. Landwirtsch. Versuchsstationen, 15, 1872, p. 196-201.
- 20) Liebe, Ueber die Respiration der Trachenten. Inaug.-Diss., Jena, 1872.
- 21) Gegenbauer, Grundriss der vergl. Anatomie 1874, p. 136-137, 199, 228-229, 254-256, 312, 346-350.
- 22) Duclaux, Actes et mémoires du quatrième congrès séricole international, tenu à Montpellier 1874, p. 192 (citiert nach Luciani u. Piutti, s. u.).
- 23) Bütschli, Ein Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels, insbesondere der Respiration bei den Insekten. Archiv für Anatomie 1874, p. 348-361.
- 24) Pott, Vergl. Untersuchungen über die Mengenverhältnisse der durch Respiration und Perspiration ausgeschiedenen Kohlensäure bei verschiedenen Tierspecies in gleichen Zeiträumen. Landwirtsch. Versuchsstationen, 18, 1875, p. 81-166.
- 25) H. Schulz, Ueber das Abhängigkeitsverhältnis zwischen Stoffwechsel und Temperatur bei Amphibien und Insekten. Inaug.-Diss. Bonn, 1877.
- 26) Jolyet u. Regnard, Recherches physiologiques sur la respiration des animaux aquatiques. Arch. de Physiol., II. Série, 4, 1877, p. 44-62, 584-633.
- 27) Graber, Die Insekten. München 1877, 1. Bd., 353 (citiert nach du Bois-Reymond, s. u.).
- 28) Krukenberg, Vergleichend physiologische Beiträge zur Kenntnis der Respirationsvorgänge bei wirbellosen Tieren. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abtlg., 1880, p. 93-96.
- 29) Die Spongienfarbstoffe und ihre funktionelle Bedeutung. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abtlg., 1880, p. 111-121.
- 30) Zur Respiration der Holothurien. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abtlg., 1880, p. 104-111.
- 31) Entwickeln die Spongien Ozon? Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abtlg., 1880, p. 37 **—38.**
- 32) Hartog, On the anal respiration of the Copepoda. Quart. Journ. micr. Science, 20, 1880, p. 244-245.
- 33) Frédéricq, La respiration de l'oxygène dans la série animale. Revue scientifique, Oct. 1881.
- 34) Gratacap, Vitality of Insects in Gases. Americ. Naturalist, 16, 1882, p. 1019-1022.
- 35) Devaux, Asphyxie par submersion chez les animaux et les plantes. Compt. rend. soc. biol., 43, p. 43-45.
- 36) Danielssen u. Koren, Holothurioidea. Christiania 1882 (citiert nach Ludwig, s. u.).
- 37) Richet u. Rondeau, Sur la vie des animaux enfermés dans du platre. Compt. rend. de la Soc. de Biol., 1882, p. 692-698.
- 38) Bunge, Ueber das Sauerstoffbedürfnis der Darmparasiten. Zeitschr. f. physiol. Chemie,
- 8, 1883, p. 48-59.
  39) Howell. The presence of Haemoglobin in the Echinoderms. Johns Hopkins University Circul., 5, 1885, p. 5.
- 40) Bert, Observations sur la respiration du Bombyx du murier à ses différents états. Compt. rend. de la Soc. de Biol., 1885, p. 528-530.
- 41) Observations diverses sur la vie des Chrysalides et du Bombyx du murier. Compt. rend. de la Soc. de Biol., 1885, p. 531-532.
- 42) Grehant, Nouvel appareil pour l'étude de la respiration des animaux et des végétaux aquatiques. Compt. rend. de la Soc. de Biol., 1886, p. 421-424.

- 43) Arloing, Appareil simple, destiné à mesurer la quantité totale d'acide carbonique exhalé par les petits animaux. Arch. de Physiol., 18, 1886, p. 321-345.
- 44) Peyrou, Sur l'atmosphère interne des insectes comparée à celle des feuilles. Compt. rend., 102, 1886, p. 1339—1341.
- 45) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1887, p. 57-60, 288, 300, 349, 352, 375, 388, 497, 562.
- 46) Eisig, Monographie der Capitelliden. Fauna und Flora des Golfes von Neapel, 1887, p. 586.
- 47) Regnard, Sur la qualité de l'air contenu dans les cocons de vers à soie. Compt. rend. de la Soc. de Biol., 40, 1888, p. 787-788.
- 48) E. Schmidt (Schwedt), Ueber Atmung der Larven und Puppen von Donacia crassipes.
- Berliner Entomolog. Zeitschr., 31, 1887, p. 325—334.
  49) Luciani u. Piutti, Sui fenomeni respiratori delle uova del Bombice del gelso. Atti della R. accad. dei Georgofili, XI, 1888. Arch. ital. de Biol., 9, 1888, p. 319 -- 358.
- 50) Bunge, Ueber das Sauerstoffbedürfnis der Schlammbewohner. Zeitschr. für physiol. Chemie, 12, 1888, p. 565-567.
- 51) Weitere Untersuchungen über die Atmung der Würmer. Zeitschr. für physiol. Chemie, 14, 1889, p. 318-324.
- 52) Ludwig, Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, II, 3. Abtlg., 1. Buch, Scewalzen, p. 387-392; 2. Buch, Seesterne, p. 731-732, 1889-1892.
- 53) V. Willem, Observation sur la respiration cutanée des Limnés et son influence sur le croissance. Bull. Acad. Belg. (3), 32, p. 563-567.
- 54) Plateau, Les Myriopodes marins et la résistance des Arthropodes à respiration aérienne à la submersion. Journ. de l'Anat. et de la Physiol., 26, 1890, p. 236-269.
- 55) L. Frédéricq, Note sur la physiologie de la Branchie. Arch. de Zool. expér., (2), 9, 1890, p. 117-123.
- 56) J. Martin, Sur la respiration des Larves des Libellules. Bull. soc. Philomath., (8), 4,
- p. 122—124 (cit. nach Zool. Jahresber, für 1892). 57) Griffiths, On the blood of the Invertebrata. Proc. Roy. Soc. of Edinburgh, 18, 1890—91, p. 288.
- 58) E. Bataillon, Sur le déterminisme physiologique de la métamorphose chez le ver-à-soie.
- Compt. rend., 115, 1892, p. 61-64. 59) Luciani u. Lo Monaco, Sur les phénomènes respiratoires de la Chrysalide du Bombyx du murier. Arch. ital. de Biol., 19, 1893, p. 274-281. Atti della R. accad.
- dei Georgofili, XVI, 1893. 60) G. Fano, Sur le chemisme respiratoire dans les animaux et dans les plantes. Arch. ital. Biol., 21, 1894, p. 284.
- 61) E. Quajat, Recherches sur les produits de respiration de la larve du ver-à-soie. Bolletino mensile di Bacchicoltura, Avril 1895 (cit. nach Arch. ital. Biol., 27, p. 376).
- 62) Lataste, Reflexions sur la respiration de certains animaux parasites dans les milieux en apparence depourvus d'oxygène. Act. Soc. Chili, 4, p. 177-182 (citiert nach Zool. Record, 1895).
- 63) Luciani u. Lo Monaco, Sur les phénomènes respiratoires des larves du ver-à-soie. Arch. ital. de Biol., 23, 1895, p. 424-433; Atti della R. accad. dei Georgofili, XVIII, 1895.
- 64) Piéri, Recherches physiologiques sur les Lamellibranches. Compt. rend., 120, 1895, p. 52--54.
- 65) Vernon, The respiratory exchange of lower marine invertebrates. Journ. of Physiol., 19, 1895—96, p. 18—70.
- 66) Schlösing u. Richard, Recherche de l'Argon dans les gaz de la vessie natatoire des poissons et des physalies. Compt. rend., 122, 1896, p. 615-617.
- 67) Bohn, Sur la respiration du Carcinus maenas. Compt. rend., 125, 1897, p. 441-444.
- 68) Sur le renversement du courant respiratoire chez les Décapodes. Compt. rend., 125, 1897, p. 539-542.
  69) E. Quajat, Recherches sur les produits de respiration des oeuss du ver-à-soie. Arch.
- ital. Biol., 27, 1897, p. 376-388.
- 70) Vernon, The relation of the respiratory exchange of cold-blooded animals to temperature. Journ. of Physiol., 21, 1897, 443-496.
- 71) Knudsen, Le plancton marin et les gaz de l'eau de mer. Revue scientif. (4), 7, 1897, p. 584.
- 72) Du Bois-Raymond, Ueber die Atmung von Dytiscus marginalis. Verhandl. d. Berliner physiol. Ges., 27. Mai 1898. Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abtlg., 1898, p. 378-381.

- 73) Plateau, Dictionnaire de Physiologie p. Richet; Article "Crustacés", 4, p. 584-586.
- 74) M. Bellati u. E. Quajat, Influence de l'oxygène et de l'air comprimé sur l'éclosion anticipée des oeufs du ver-à-soie. Arch. ital. Biol., 29, 1898, p. 153—154.
- 75) G. Bohn. On the Respiration of Carcinus maenas. Ann. Nat. Hist. (VII), 1, 1898, p. 14-20.
- 76) De l'absorption de l'anhydride carbonique par les Crustacés décapodes. Compt. rend. de la Soc. de Biol. (10), 5, 1898, p. 1008-1010.
- 77) Variation des échanges gazeux chez les Crustacés décapodes suivant la saison, l'habitat, la taille des animaux. Ibidem, 5, 1898, p. 1011-1013.
- 78) De l'importance de l'ammoniaque comme facteur éthologique. Compt. rend. de la Soc. de Biol. (11), 1, 1899, p. 868-869.
- 79) E. Quajat, Prodotti respiratori delle uova del filugello durante l'incubazione normale
- Estratto. Ann. Accad. Agricult., Torino 42, 1899 (cit. Zool. Record, 1900). 80) N. Zuntz, Ueber den Kreislauf der Gase im Wasser. Verhandl. der Physiol. Ges. Berlin, 18. Mai 1900. Arch. für (Anat. u.) Physiol., 1900, Supplementband,
- p. 311. 81) A. East, On the respiration of certain dragon-fly nymphs. Knowledge, 1900, p. 220— 221 (cit. Zool. Record, 1900).
- 82) O. Cohnheim, Resorption, Verdauung und Stoffwechsel von Echinodermen. Zeitschr. für physiol. Chemie, 33, 1901, p. 50-54.
- 83) N. Zuntz, Ein Respirationsapparat für Wassertiere. Verhandl. der Berliner physiol. Ges., 24. Mai 1901. Arch. für (Anat. u.) Physiol., Phys. Abtlg., 1901, p. 543.
- 84) Bounhiol, Recherches experimentales sur la respiration des Annélides. Étude du Spirographis Spallanzanii. Compt. rend., 132, 1901, p. 1348-1351.
- 85) E. Weinland, Ueber Kohlehydratzersetzung ohne Sauerstoffaufnahme bei Ascaris, ein tierischer Gärungsprozess. Zeitschr. f. Biol., 42, 1901, p. 55-90.
- 86) Ueber ausgepresste Extrakte von Ascaris lumbricoides und ihre Wirkung. Zeitschr. für Biol., 43, 1902, p. 86-111.

#### III. ABSCHNITT.

# Die Ernährung.

### I. Die Ernährung der Protozoen.

Die Auf-

1. Nahrungsaufnahme. Fütterungsversuche an Protozoen reichen Nahrung bis in das vorige Jahrhundert zurück. Der Graf von Gleichen-Russwurm fütterte im Jahre 1777 Infusorien mit Karminkörnchen. vorher hatte Corti beobachtet, dass Stylonychien durch Nahrungsentziehung eine hellere Leibesbeschaffenheit annehmen. Weitere Versuche mit Karminfütterung wurden von Ehrenberg ausgeführt. Dieser ausgezeichnete Forscher wurde durch die Beobachtung, dass die aufgenommenen Partikelchen in helle Blasen, die Verdauungsvakuolen, zu liegen kommen, zu der Meinung verführt, dass die Infusorien einen vollkommen ausgebildeten Verdauungstrakt besitzen, indem er die Vakuolen für Magenblasen hielt, die traubig an einem Darme hängen sollten [vergl. Meissner 15)].

Amöben vermögen Nahrungspartikelchen von jeder Stelle der Körperoberfläche aus aufzunehmen, indem sie dieselben umfliessen. Die Partikelchen kommen so, von einer dünnen Wasserschicht umgeben, in eine Vakuole zu liegen. Handelt es sich um eine ruhende Materie, so wird nach Greenwood 18) nur wenig Flüssigkeit mit eingeschlossen; führt dagegen die Beute aktive Bewegungen aus, so wird eine ziemlich grosse Wassermenge abgegrenzt. Die Menge der Vakuolenflüssigkeit scheint also accidentell und von der Geschicklichkeit abhängig zu sein, mit der die Beute erfasst worden ist.

Handelt es sich um die Aufnahme relativ grosser Objekte, z. B. eines Stentor oder einer Stylonychia, so geschieht es gelegentlich, dass die ganze Amöbe sich in 2 Pseudopodien teilt, die ringförmig das grosse Objekt umschliessen. Gelingt es der Beute, zu entschlüpfen, bevor sich die Pseudopodien noch vereinigt haben, so setzen diese ihre Bewegung dennoch fort und umschliessen den leeren Raum

Neben der Nahrungsaufnahme durch Umfliessen wurde auch noch ein anderer Modus derselben von englischen und amerikanischen Forschern bei Amöben beobachtet: Während die eine Seite der in die Länge gezogenen Amöbe nicht fliesst, wird die Beute mit fransenartigen Protoplasmafortsätzen der anderen Seite herangezogen (Meissner 15).

Bezüglich der Nahrungsaufnahme bei höher organisierten Protozoen sei hier eine anschauliche Schilderung wiedergegeben, die Verworn 27) in seiner interessanten Darstellung der elementaren Lebensvorgänge entwirft:

"Genau wie bei der Amöbe findet auch die Nahrungsaufnahme bei den anderen Rhizopoden statt, mögen sie nun dicke lappige, feine fadenförmige oder baumartig verästelte Pseudopodien haben. Sind die Nahrungskörper bewegliche Organismen, wie z. B. Infusorien, so bewirken sie durch den Reiz des Anschwimmens an den Rhizopodenkörper meist die Ausscheidung eines klebrigen Sekretes, die durch den Reiz der Fluchtversuche nur noch vermehrt wird, so dass die Nahrungsorganismen nur noch fester kleben und in das Protoplasma hineingezogen werden können" (p. 149).

"Ganz anders sind die Verhältnisse beim zweiten Typus der Nahrungsaufnahme, wo die Zelle eine feste, formbeständige Oberflächenschicht besitzt und nur eine kleine Oeffnung, den Zellenmund, der direkt ins dünnflüssige Protoplasma führt. Hier vermittelt ausschliesslich die Bewegung der Wimpern und Geisseln der Zelle die Aufnahme der geformten Stoffe. Als Beispiel kann uns die niedliche Vorticella dienen, ein Wimperinfusorium, dessen glockenförmiger Zellkörper auf einem kontraktilen Stiel festsitzt und an seinem breiten Ende mit einem spiralförmigen Kranz von Wimpern besetzt ist. Am Grunde dieses spiralförmigen Wimpertrichters befindet sich der Zellmund, der sich noch ein Stück weit als Zellpharynx in das Protoplasma fortsetzt, aber dann allmählich im dünnflüssigen Endoplasma verschwindet. Die Wimpern des Peristomkranzes schlagen nun fortwährend in rhythmischem Tempo und erzeugen auf diese Weise im Wasser einen Strudel, der so gerichtet ist. dass er kleinere Teilchen, wie Detritus- und Schlammpartikelchen, Bakterien, Algen etc., welche im Wasser suspendiert sind, in den Zellmund hineinstrudelt, von wo sie, mit einer Wasserhülle umgeben, durch Kontraktionen des Körpers in den Zellpharynx und weiter bis in das Endoplasma geschoben werden" (p. 151).

"Sehr interessant sind ferner die Beobachtungen, die Greenwood 23) an Infusorien gemacht hat. Er verfolgte die Schicksale der aufgenommenen Nuhrungsmassen bei Vorticellen, speciell bei Carchesium, und fand dabei, dass die Partikelchen, während sie ihrer Verdauung unterliegen, einen ganz bestimmten Weg im Zellkörper zurücklegen, nämlich vom Zellpharynx nach der Basis der Zelle und schliesslich nach der Zellmundöffnung, wo die unverdauten Massen wieder ausgeworfen werden. Dabei ist es sehr bemerkenswert, dass die Nahrungsmassen in der Konkavität, die der wurstförmige Zellkern nach dem Zellinnern zukehrt, längere Zeit liegen bleiben, um hier hauptsächlich ihre Zersetzung zu erfahren. Es deutet diese Thatsache offenbar auf eine nähere Anteilnahme des Kerns an der Verdauung der Nahrungsmassen in der

Zelle hin."

Die Nahrung der Protozoen ist zum Teil von pflanzlicher, zum Teil von tierischer Herkunft. Amöben nehmen meist Pflanzen auf; Art der Nahrung Heliozoen nähren sich nur von lebenden Tieren (Infusorien, Rädertieren); Wimperinfusorien strudeln ohne Unterschied die sie umgebenden Fremdkörper in ihren Plasmaleib [Meissner 15]]. Besondere Schwierigkeiten schien die Frage nach der Art der Ernährung der Tiefseerhizopoden zu bieten. Man glaubte nämlich in den Gründen der

Tiefsee geeignete geformte Nahrung für jene Organismen zu vermissen und so kamen englische Forscher zur Auffassung, dass jene Tierchen überhaupt keinerlei feste Nahrung aufnehmen, sich vielmehr mit flüssiger Nahrung begnügen müssen. Insbesondere Thomson sprach sich dahin aus, dass das Meerwasser infolge des stetigen Zerfalles pflanzlicher und tierischer Organismen gewissermassen eine sehr verdünnte Lösung von Protoplasma darstelle. Bütschli4) lehnt diese Vorstellung ab; er weist darauf hin, dass einerseits geformte Zerfallsprodukte der Flora und Fauna der Küstenregionen allmählich nach der Tiefe geführt werden und dass andererseits die Gründe der Tiefsee ja noch tierisches Leben höherer Organisation in genügender Weise besitzen, um durch dessen Zerfallsprodukte die zur Ernährung jener Rhizopoden erforderlichen geformten Nahrungspartikelchen liefern zu können.

Pepsin

2. Verdauungsvorgänge bei den Protozoen. Krukenberg<sup>2</sup>) fand, dass Glycerinextrakte aus Myxomyceten-Plasmodien ein sehr wirksames peptisches Ferment enthalten, d. h. cin Ferment, das bei saurer, nicht aber bei alkalischer Reaktion Eiweiss zu verdauen vermag. Das Ferment lässt sich den Plasmodien auch durch Salzsäure 0,2 %, sowie durch verdünnte Essig-, Milch- und Weinsäure entziehen. Es entfaltet bei 40° eine energischere Wirkung als bei 12°-20°; durch zweistündiges Erwärmen auf 65° sowie auch durch eintägige Digestion mit einer Sodalösung 2 % bei 40 0 wird es unwirksam. Seine verdauende Kraft scheint diejenige mancher anderer peptischer Fermente, die Krukenberg von wirbellosen Tieren gewann, zu übertreffen, insofern es befähigt ist, nicht nur rohes, sondern auch gekochtes Fibrin unter Bildung von Albumosen und Peptonen zu verdauen. Von dem Pepsin der Säugetiere unterscheidet es sich angeblich dadurch, dass es durch eine 3-4% Oxalsäurelösung allmählich zerstört wird; (welches Verhalten auch dem aus Hummern und Muscheln erhaltenen Pepsin zukommen soll.)

Kürzlich gelang es H. Mouton 33), eine Amöbenart aus Gartenerde zu kultivieren, die ein tryptisches, bei alkalischer Reaktion wirksames und Gelatine verflüssigendes Ferment enthielt; dasselbe wurde durch Erhitzen auf 60° zerstört.

Reaktion der

Krukenberg vermochte sich über die funktionelle Bedeutung des vassigkeit peptischen Myxomycetenfermentes nicht ins klare zu kommen, da er die Reaktion der Plasmodien niemals sauer, sondern stets neutral oder alkalisch fand und da doch ein gewisser Säuregrad erforderlich ist, um

ein peptisches Ferment wirkungsfähig zu machen.

Dieser scheinbare Widerspruch fand bald seine Aufklärung. Engelmann 3) sah blaue Lackmuskörnchen innerhalb weniger Minuten nach ihrer Aufnahme durch Amöben, Stylonychien und Paramäcien rot werden. Kurze Zeit darauf (1881) beobachtete Brandt<sup>7</sup>) die Einwirkung von Hämatoxylin auf lebende Amöben, wobei ein intravitaler Färbungsvorgang sich vollzieht; während die Kerne eine blassviolette Färbung annehmen, erscheint der Inhalt der pulsierenden Vakuole erst farblos, dann gelblich und schliesslich braun. Da durch Säuren Bräunung einer violetten Hämatoxylinlösung herbeigeführt wird, zog Brandt aus seinen Beobachtungen den bestimmten Schluss, dass eine Säure in die Vakuolenflüssigkeit ausgeschieden werde.

In sehr gründlicher Weise wurden die Verdauungsvorgänge bei den Protozoen von Greenwood 13, 28, 24) und Saunders 24) studiert.

Was zunächst die Formveränderung der aufgenommenen Schicksal der aufge-Nahrung betrifft, fiel es auf, dass bei Infusorien, die von Amöben nommenen umflossen worden waren, der Tod sehr schnell erfolgte; da Infusorien ungefährdet mit dem Protoplasma einer toten Amöbe in Berührung kommen können, liegt es nahe, an die Sekretion eines Giftes zu denken, das jedoch von der Amöbe nicht vorrätig gehalten wird, sondern erst während der Ingestion entsteht.

Es zeigte sich ferner, dass bei den in die Ingestionsvakuole aufgenommenen tierischen Organismen die regelmässigen Contouren bereits im Verlaufe weniger Minuten verloren gingen; nach wenigen Stunden war das Ganze in eine körnige Masse verwandelt.

Handelte es sich um chlorophyllhaltige, pflanzliche, durch eine Cellulosehülle geschützte Organismen, wie grüne Algen, so bemerkte man keine Formveränderung der umhüllenden Substanz, wohl aber eine Alteration der Protoplasmustruktur und eine Verfärbung des Chlorophylls aus Grün in Braun. Aus der Intaktheit der Celluloschülle folgt, dass die Verdauung des Inhaltes nicht durch unmittelbare "Kontaktwirkung" des Protoplasmas erfolgt sein kann, sondern vielmehr mit Hülfe einer secernierten Flüssigkeit, welche durch Diffusion die Hülle passiert hat.

Rotiferen und Infusorien, die eine Cuticula besitzen und Fremdkörperchen, wie Karminkörner, einschliessen, erfahren innerhalb der Vakuole eine Lösung ihres Protoplasmas, wobei jedoch die eingeschlossenen Fremdkörper nicht verändert und nach einigen Tagen, ebenso wie die unverdauliche Cuticula, wieder ausgestossen werden.

Wird von Protozoen unverdauliche Nahrung aufgenommen, so verschwindet die aus eingeschlossenem Wasser bestehende Ingestionsvakuole sehr bald. Handelt es sich dagegen um verdauliche Nahrung, so erfolgt die Digestion nicht durch unmittelbaren Kontakt mit dem Protoplasma, sondern durch ein in die Vakuole hincin ergossenes Sekret von saurer Reaktion. Die Gegenwart der Säure ist meist durch die Farbenveränderung von Lackmus, Congorot und Alizarinsulfalt leicht nachweisbar. Der Farbenwechsel erfolgt so schnell, dass Le Dantec 19) die Gegenwart einer starken Säure\*) annimmt.

Bemerkenswerterweise geht nach Beobachtungen von Greenwood und Saunders 24) die Säuresekretion der Verdauung zeitlich voraus und nimmt ab, sobald die Verdauung einsetzt. Doch kommt es im Verlaufe der Verdauung meist zum Eintritt einer alkalischen Reaktion.

Celakovsky 22) beobachtete an Plasmodien (Chondrioderma, Didymium, Aethalium) bei Fütterungsversuchen mit Nährstoffen, die mit Congoroth, Tropäolin und Lackmus gefärbt waren, dass oft verschiedene Verdauungsvakuolen innerhalb desselben Individuums verschiedene Reaktion aufweisen. Eine Beschleunigung der Verdauungsvorgänge innerhalb der Vakuolen nach Durchtränkung der Plasmodien

<sup>\*)</sup> Es muss zweifelhaft erscheinen, ob die Verdauung bei allen Protozoen bei saurer Reaktion einsetzt. Eine solche wurde von Greenwood bei Amoeba Proteus und Actinosphaerium Eichhornii, von Metschnikoff<sup>17</sup>) bei Noctiluca miliaris und Euplotes ganz vermisst. Vergl. auch die vorerwähnte Beobachtung von Mouton 33).

mit stark verdünnten, die Lebensfähigkeit nicht schädigenden organischen oder Mineralsäuren konnte nicht bemerkt werden, ebensowenig nach Durchtränkung mit Pepsin- und Trypsinlösungen; dagegen hatte bemerkenswerterweise eine Imbibition der Protaplasmamasse mit stark verdünnten Lösungen von Alkalikarbonat (Na. CO. 0,05% und NaHCO<sub>8</sub> 0,1% eine hochgradige Beschleunigung der Verdauung zur Folge. Da der günstige Effekt auch noch nach Auswaschung der Salze aus den Plasmodien anhält, scheint es sich nicht um den direkten Einfluss der alkalischen Reaktion zu handeln, sondern vielmehr um einen Reiz, der eine gesteigerte Produktion des verdauenden Enzyms verursacht.

Augstossung unverdau-

Greenwood 13) beobachtete bei Amöben, dass sich die "Digeunveraut-licher Nah-stionsvakuole" als ein kleines Flüssigkeitskügelehen durch das Endoplasma bewegt, derart, dass beständig neue Teile des Protoplasma-

leibes mit ihren Grenzen in Berührung kommen,

Zuweilen geschieht es, dass Granula sich der Vakuole anhaften und ihr in ihren Bewegungen folgen. Unverdauliche Substanzen werden einige Zeit, nachdem sie mit dem Endoplasma in Berührung gekommen sind, ausgestossen; der Zeitpunkt, wo die Ausstossung erfolgt, scheint von den Unbequemlichkeiten abzuhängen, die der Amöbe durch die Fremdkörper verursacht werden. Grosse Rotiferen und koaguliertes Eiereiweiss werden meist 2-3 Tage nach ihrer Aufnahme ausgestossen. Stärke kann 7 Tage lung im Amöbenleibe verweilen, Karmin in fein verteiltem Zustande sogar 12 Tage lang. Es scheint, dass unverdauliche Substanzen schneller eliminiert werden, wenn der Amöbe gleichzeitig nahrhafte Objekte zur Verfügung stehen. Nach Ingestion von Monaden wurde Stärke anstatt nach 7 Tagen, bereits nach 4 Tagen eliminiert.

Diastatisches Ferment

Inwieweit Stärkekörner von Protozoen angegriffen werden, scheint nicht klargestellt. Krukenberg<sup>2</sup>) vermisste ein diastatisches Ferment im Plasmodium von Myxomyceten. De Bary 12) dagegen berichtete über Versuche von Wortmann, aus denen hervorgeht, dass von Plasmodien von Fuligo aufgenommene Stärkekörner im Laufe einiger Tage stark korrodiert wurden. Er sah darin eine Bestätigung älterer Angaben von Kühne über das Vorhandensein diastatischer Fermente bei niederen Organismen; auch vermutete er die Gegenwart eines celluloselösenden Fermentes in den Plasmodien der Myxomyceten. Nach Greenwood 13) und Meissner 15) wird Stärke ebensowenig, wie Fett, von Rhizopoden angegriffen. Dagegen beobachtete Meissner, dass Infusorien, wenn ihnen Eiweissnahrung entzogen wird, aufgenommene Stärke zunächst in eine Substanz verwandeln, die mit Jod Rotfärbung giebt, sodann aber in Lösung bringen.

Nach Lister 16) vermögen gewisse Myxomyceten (Badhamia utricularis, Brefeldia maxima) rohe Stärke kaum anzugreifen, während gequollene Stärke schnell verdaut wird. Hartog und Dixon 21) fanden bei Untersuchung eines grossen Protozoen (Pelomyxa palustris) neben einem peptischen auch ein diastatisches Element, das Stärke schnell in Erythrodextrin verwandelt, während die Zuckerbildung nur zögernd von statten geht. Nach Celakovky<sup>22</sup>) wird gequollene Stärke, nicht aber Cellulose, von Myxomyceten-Plasmodien bei schwach saurem oder

neutraler Reaktion korrodiert. Endlich beobachtete Stolc 81) Korrosion von Stärke im Plasmodium von Pelomyxa palustris. Er stellte ferner fest, dass die im Plasmaleibe enthaltenen sogenannten Greef'schen Glanzkörper im wesentlichen aus Glykogen bestehen, das von einer aus einem schwerer löslichem Kohlehydrat bestehenden Hüllmembran umgeben ist; bei Abwesenheit von Nahrung schwindet das Glykogen aus den Glanz-körpern, während es sich nach Verfütterung von Stärke, nicht aber nach Zufuhr von Eiweiss oder Fett, darin anhäuft.

Eine eigenartige Deutung wurde der Säuresekretion bei Pro-Antiseptische Bedeutung tozoen durch Hemmeter 26) zuteil. Dieser Forscher brachte Plasmodien der Säureines grossen Mycetozoen, die aus ihrer Umgebung eine Menge von Partikelchen aller Art aufgenommen hatten, in reines steriles Wasser, das oft gewechselt wurde. Die Plasmodien befreiten sich nach und nach von den eingeschlossenen Fremdkörpern und erwiesen sich schliesslich als frei von Algen, Infusorien, Bakterien u. s. w. Wurden die so ausgehungerten Plasmodien sodann mit steriler Nahrung (getrocknetem Eiweiss, Aleuronkörnehen von Ricinus) gefüttert, so wurde bei der sich sehr schuell vollziehenden Verdauung die Vakuolenbildung ganz vermisst oder sie war nur in geringem Umfange vorhanden. Wurde aber das trockne sterile Eiweiss mit einem bacillenreichen Heuinfus befeuchtet und so infiziert, so kam es nach Verfütterung desselben zu einer reichlichen Vakuolenbildung. Hemmeter spricht demzufolge die Vermutung aus, der Erguss einer sauren Flüssigkeit in die Vakuolen bezwecke vielleicht, die mitaufgenommenen Bacillen zu töten und die Nahrung zu desinfizieren. Sollte bei kritischer Nachprüfung die Annahme Hemmeter's sich bestätigen, so wäre damit eine Analogie zu der Auffassung geschaffen, derzufolge eine der Hauptfunktionen des Magen-saftes höherer Tiere eine antiseptische sein soll. Bunge sagt darüber: "Heutzutage, wo unsere Kenntnisse der Fäulnisprozesse und der Mittel zur Bekämpfung derselben so grosse Fortschritte gemacht und wir erkannt haben, dass zu den stärksten Antisepticis die freien Mineralsäuren gehören, liegt die Vermutung nahe, auch der freien Salzsäure des Magensaftes diese Bedeutung zuzuschreiben. Sie hat die Aufgabe, die mit der Nahrung in den Magen gelangenden Mikroorganismen zu töten, welche durch Einleitung von Zersetzungsvorgängen im Verdauungskanal einen Teil der Nahrung schon vor der Resorption zerstören und durch die gebildeten Zersetzungsprodukte lästige Symptome hervorbringen oder gar als Krankheitserreger das Leben gefährden könnten" (Lehrbuch der physiol. u. pathol. Chemie, 3. Aufl., 1894, p. 142).

3. Chemotaxis. Als Chemotaxis definiert Verworn 27) die Erscheinung, dass Organismen, die mit aktiver Bewegungsfähigkeit begabt sind, sich unter dem Einfluss einseitig einwirkender chemischer Reize ent-weder zu der Reizquelle hin- oder von der Reiquelle fortbewegen.

Die Chemotaxis wurde von Engelmann 5) entdeckt. Wie später gelegentlich der Besprechung des tierischen Chlorophylls auseinandergesetzt werden soll, bediente sich der genannte Forscher der chemotaktischen Bewegungen von Bakterien, um die Produktion minimaler Sauerstoffmengen durch kleine pflanzliche oder tierische Organismen nachzuweisen.

Chemotaxia bei Mvxo-Plasmodien

Einige Jahre später veröffentlichte Stahl 9) interessante Beobachmyorten-tungen, die geeignet sind, die grosse Wichtigkeit der Chemotaxis für die Ernährungsphysiologie niederer Organismen darzulegen. Stahl's Beobachtungen beziehen sich auf Plasmodien von Myxomyceten (Schleimpilzen). Bekanntlich gleichen diese auf der Grenzlinie zwischen Tierund Pflanzenreich stehenden Organismen Amöben von der Ausdehnung einiger Centimeter; sie bestehen aus netzförmig angeordneten, mit zahlreichen Kernen versehenen Protoplusmamassen, die sich durch abwechselndes Verschieben und Einziehen von Fortsätzen langsam kriechend fortbewegen\*). Stahl breitete Plasmodien auf Streifen von nassem Filtrierpapier aus und liess nun verschiedene chemische Agentien in der Art einwirken, dass er den Rand des Papierstreifens in Wasser untertauchen liess, dem etwas von der zu prüfenden Substanz zugesetzt wurde; oder er ging einfach so vor, dass er ein Kryställchen in die Nähe des Plasmodiums auf das feuchte Papier legte. Die Bewegungen der Schleimpilze wurden in einem auf 25° gehaltenen Wärmkasten beobachtet. Wurde z. B. ein Kochsalzkryställehen in die Nähe des Plasmodiumrandes gebracht, so zog sich die Protoplasmamasse zurück. Aehnlich wirkten Salpeter, Rohrzucker, Traubenzucker, Kaliumkarbonat, Glycerin u. s. w.; stets wurde ein Zurückweichen der Organismen bemerkt. Wurde dagegen Wasser mit etwas Loheaufguss versetzt, so zeigte es sich, dass diese Lösung eine grosse anziehende Kraft auf die Plasmodien von Aethalium septicum, der auf der Gerberlohe lebenden sogenannten Lohblüte, ausübt. "In überraschender Weise trat diese Erscheinung zu Tage an einem Aethalium, welches sich auf einem vertikal aufgehängten, befeuchteten Papierquadrat ausgebreitet hatte. Nachdem das Gefäss so weit mit reinem Wasser angefüllt worden war, bis der ganze Schleimpilz untergetaucht war, legte ich einige Lohestücke unter den unteren, frei schwebenden Rand des Filtrierpapiers. Schon nach einigen Stunden hatten die freiflutenden, bis 12 mm Länge erreichenden Arme des Plasmodiums die Lohestückehen umfasst." Hier wäre also der von Stahl gebrauchte Ausdruck "Trophotropismus" in der That am Platze.

Manche chemotaktischen Bewegungen werden, im Gegensatze zu dem in diesem Falle vorliegenden specifischen Reize, durch einfache Aenderungen des Wassergehaltes ausgelöst. Wird bei der oben erwähnten Versuchsanordnung das Wasser, in das der Rand des Filtrierpapierstreifens hincinhängt, durch eine 1/4-20/0 Traubenzuckerlösung ersetzt, so flieht zunächst das Plasmodium; hat es sich aber, vermutlich infolge einer Aenderung seines Wassergehaltes, einer verdünnten Zucker-

<sup>\*)</sup> Das Aethalium septicum durchzieht in Form gelber Adern die Stücke der Gerberlohe. Um die Plasmodien aus den Rindenpartikeln hervorzulocken, benutzt man, nach Angaben von Celokovsky<sup>22</sup>), vorteilhaft den sogen. Rheotropismus, d. h. die Eigenschaft der Plasmodien, sich dem Wasserstrome entgegen zu bewegen. "Auf eine schief gestellte Glasplatte legt man ein Blatt feuchten Fliesspapiers und lässt dasselbe von oben bis unten von reinem Wasser durchströmen. . Man verteilt die Rindenstückehen samt den Plasmodien auf den unteren Rand der Plasmodien unter von reinem Wasser durchströmen. . Papierfläche und stellt alles in den feuchten Raum eines grösseren Glassturzes. Nach kurzer Zeit sieht man schon an der dem Strome zugekehrten Seite des Lohhäufchens gelbe Fortsätze hervorkriechen und nach 8-12 Stunden sind schon gewöhnlich mehrere Quadratcentimeter der Papierfläche mit netzartig ausgebreiteten gelben Plasmodien bedeckt."

lösung accommodiert und zahlreiche Fortsätze in die Flüssigkeit ausgebreitet, so flieht es nunmehr vor reinem Wasser. Sowohl eine Vermehrung als auch eine Verminderung der Konzentration wirkt also abstossend

Auch durch Sauerstoff können chemotaktische Bewegungen ausgelöst werden. Stahl brachte mit Aethalium bedeckte Filtrierpapierstreifen an die Innenwand enger Glascylinder, füllte diese zur Hälfte mit Wasser, das durch Auskochen von Luft befreit worden war, und bedeckte die Oberfläche des Wassers mit einer Oelschicht. Die untere Hälfte des Plasmodiums befand sich also, vor Sauerstoffzutritt geschützt, unter Wasser; zu der oberen Hälfte hatte der Sauerstoff freien Zutritt. Man konnte nun beobachten, dass sich nach und nach alles Protoplasma nach oben in den Bereich des Sauerstoffes zog.

Die volle und allgemeine Bedeutung der Chemotaxis für die Biologische Bedeutung Lebensvorgänge niederer Organismen erkannt zu haben, ist wohl das der Chemo-Verdienst Pfeffer's 10, 11). Seine ausserordentlich wichtigen methodischen Untersuchungen eröffneten der biologischen Forschung neue und aus-

sichtsreiche Wege.

Die Methode, deren *Pfeffer* sich bediente, war folgende: Eine Lösung der auf ihre chemotaktische Wirkung zu prüfenden Substanz wurde in ein einseitig zugeschmolzenes Kapillarröhrchen gebracht und dieses in einen auf einem Objektträger befindlichen Wassertropfen geschoben, in dem die betreffenden Organismen gleichmässig verteilt waren. Erfolgte nun eine chemotaktische Anziehung, so konnte man beobachten, wie sich die Organismen an der Oeffnung des Röhrchens ausammelten und teilweise in dasselbe hineinwanderten.

Pfeffer <sup>11</sup>) beobachtete, dass unter den anorganischen Salzen insbesondere die Kalisalze eine starke Reizwirkung auf Flagellaten (z. B. Bodo saltans) ausüben, und zwar schon bei sehr geringer Konzentration (z. B. Kaliumphosphat 0,0018 <sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Die verschiedenen Kalisalze erwiesen sich nicht als gleichwertig; so wirkt das chlorsaure Salz zehnmal schwächer als das Phosphat. Die Salze der anderen Alkalien, sowie die der alkalischen Erden stehen den Kalisalzen erheblich nach.

Unter den untersuchten organischen Substanzen erwies sich das Pepton am kräftigsten; es steht den wirksamsten Kalisalzen kaum nach. Eine geringere, aber immerhin noch beträchtliche Reizwirkung übte das Asparagin aus, während Harnstoff, Kreatin, Taurin, Sarkin und Karnin nur einen sehr geringen Effekt äusserten. Kohlehydrate übten eine sehr schwache Wirkung, die nur beim Dextrin einen etwas höheren Grad erreichte. Die Reizwirkung eines Stoffes kann also keineswegs nach seinem Nährwerte bemessen werden.

Die beschriebenen chemotaktischen Effekte konnten nicht bei allen Protozoen in gleichem Masse beobachtet werden; bei allen untersuchten Wimperinfusorien hat sie Pfeffer ganz vermisst. Lokale Anhäufungen dieser Organismen können häufig durch eine hochgradige Reizbarkeit derselben durch mechanischen Kontakt erklärt werden; man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man in einen von Infusorien wimmelnden Wassertropfen etwas Barymsulfatpulver, also eine im Wasser vollkommen unlösliche Substanz, einträgt.

Die negative Chemotaxis veranlasst die Flagellaten, manche, aber keineswegs alle schädlichen Medien zu vermeiden. Alle von

Pfeffer beobachteten Arten scheinen saure und alkalische Medien, sowie auch Alkohol zu fliehen. Dagegen werden oft Lösungen aufgesucht, die wegen allzu grosser Konzentration den Tod herbeiführen. Es gelingt leicht, manche Flagellaten durch Reizmittel, z. B. Kaliumchlorid in tödliche Konzentrationen von Glycerin und Traubenzucker zu locken, ja sogar auch in Kapillaren mit Quecksilberchloridlösung 0.01 % wo der Tod augenblicklich erfolgt.

Reizschwelle

Die Reizschwelle liegt bei chemotaktischen Reizen ausserordentlich Dem sehr empfindlichen Bacterium termo gegenüber konnte schon eine Lösung von 0,001 % Pepton anziehend wirken. In einem konkreten Falle berechnete Pfeffer, dass die ganze in den Wassertropfen eingeführte Kapillare nur etwa den 200millionsten Teil eines Milligramms Pepton enthielt (0,000 000 00472 mg), und von dieser minimalen Menge brauchte wiederum nur ein kleiner Bruchteil durch Diffusion nach aussen zu gelangen, um seine volle Wirkung den Bakterien gegenüber zu entfalten. Pfeffer weist aber wohl mit Recht darauf hin, dass die Mengen, so klein sie, absolut genommen, sind, durchaus nicht als verschwindend klein gegenüber der Körpergrösse eines Bakteriums angesehen werden können. Im Grunde genommen, sei diese Erscheinung nicht wunderbarer als die Fähigkeit des Menschen, mit Hülfe seines Geruchsinnes noch den 460millionsten Teil eines Milligramms von Merkaptan wahrzunehmen.

Versuchsan-Massart

Die Versuche Pfeffer's wurden von mehreren Seiten weiter aus-Massart 20) bediente sich einer sehr einfachen und anschaulichen Versuchsanordnung in der Art, dass er Seewasserinfusorien in einen Tropfen Mecrwasser auf eine Glasplatte brachte; daneben setzte er einen Tropfen destillierten Wassers und verband beide Tropfen durch eine schmale Wasserbrücke. Man sah nun, nach Massgabe als das destillierte Wasser durch die Brücke hindurch in das Scewasser hineindiffundierte, die Infusorien in den der Einmündungsstelle des Kanales diametral entgegengesetzten Teil des Tropfens zurückweichen.

In gründlicher Weise befasste sich neuerdings [ennings 28, 29] mit Versuchsan-dem Studium der chemotaktischen Reizbarkeit niederer tierischer Orga-Jennings nismen. Wir erwähnt, hatte Pfeffer eine solche bei allen Wimperinfusorien, speciell auch bei Paramäcien ganz vermisst. Jennings bediente sich nun einer Methode, deren Empfindlichkeit es auch bei den genannten Organismen gestattet, eine chemotaktische Reizbarkeit zu erkennen.

Aus einer Paramäcienkultur wird ein Tropfen mit Hülfe einer Pipette auf den Objektträger gebracht und mit einem durch zwei Glasstäbchen gestützten Deckglasc bedeckt. Die Paramäcien verteilen sich nun gleichmässig in der Flüssigkeit. Die zu prüfende Flüssigkeit kann nun, nach dem Verfahren Pfeffer's, in einem einseitig geschlossenen Kapillarröhrchen unter dem Deckglase in den Tropfen eingeschoben werden. Jennings aber fand es praktischer, so vorzugehen, dass er, mit Hülfe einer kapillär ausgezogenen Pipette, einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit unter die Mitte des Deckglases brachte. Der Tropfen füllt den Raum zwischen Objektträger und Deckglas aus; er berührt an seinen Rändern das umgebende Wasser nur mit einer schmalen Fläche, derart, dass die Diffusion nur langsam vor sich geht, wie man sich durch Anwendung einer gefürbten Flüssigkeit leicht überzeugen

kann. Während die Paramäcien früher gleichmässig in der ganzen Flüssigkeit verteilt waren, sammeln sie sich, falls sie der Flüssigkeit gegenüber positiv chemotaktisch sind, bald innerhalb des Tropfens an, während umgekehrt, falls sich eine negative Chemotaxis geltend macht, das Areal des Tropfens ganz frei bleibt. Handelt es sich um eine Substanz, die unterhalb einer gewissen Konzentrationsgrenze anziehend, oberhalb derselben aber abstossend wirkt, so sieht man, falls der richtige Verdünnungsgrad getroffen worden ist, dass der Tropfen selbst frei bleibt, während die Paramäcien denselben ringförmig derart umgeben, dass ihr Standort dem Konzentrationsoptimum entspricht. Nach Massgabe der erfolgenden Diffusion breitet sich der Ring allmählich immer weiter aus

Diese Versuchsmethode ergab, dass die Paramäcien sich positiv Verhalten de Paramäcien chemotaktisch verhalten gegenüber schwachen Säuren und sauersegenchemoreagierenden, Salzen wie Kupfersulfat und Quecksilberchlorid, negativ taktische Reize chemotaktisch gegenüber Alkalien, Salzen mit alkalischer Reaktion, starken Säuren und vielen neutralen Substanzen anorganischer und organischer Natur. Manche organische Stoffe, wie Zucker, Glycerin, und Harnstoff, erwiesen sich als ganz indifferent.

Interessanterweise wirkt auch die eigene, alkalisch reagierende Kulturflüssigkeit (Wasser, das pflanzliche Zerfallstoffe enthält), also das Medium, dem die Paramäcien angepasst sind, worin sie gedeihen und sich kolossal vermehren, diesen Organismen gegenüber als abstossender Reiz. Die Paramäcien entfliehen, sobald ihnen hierzu die Möglichkeit geboten wird, mit Hast daraus und sammeln sich in einem eingeführten Tropfen einer indifferenten Flüssigkeit, wie Wasser oder Zuckerlösung, schnell an.

Ebenso merkwürdig ist es andererseits, dass einer der Exkretstoffe der Paramäcien, die Kohlensäure, die ihnen doch schwerlich Nutzen bringen kann und die (nach Loeb und Hardesty) in grösserer Konzentration ein Gift für dieselben ist, in starker Verdünnung als positiv chemotaktischer Reiz wirkt. Bringt man eine Kohlensäureblase unter das Deekglas, so sammeln sich die Infusorien zunächst dicht am Rande derselben an und ziehen sich erst dann, nach Massgabe als die Kohlensäure ins Wasser diffundiert, langsam zurück. Die Paramäcien produzieren auch selbst Kohlensäure und diese wirkt anziehend auf andere Individuen, wird also der primitivsten Form der Gesellschaftsbildung dienstbar. Haben sich aber an einer Stelle sehr viele Individuen angehäuft, derart, dass die Kohlensäurekonzentration eine gewisse Grenze übersteigt, so macht sich die negative Chemotaxis geltend.

#### Litteratur.

- 1) Milne-Edwards, Leçons de Physiologie comparée, Bd. 5, 1859, p. 289, 290, 328
- Krukenberg, Ueber ein peptisches Enzym im Plasmodium der Myxomyceten. Untersuchungen d. physiol. Inst. Heidelberg, 2, 1878, p. 273—286.
   Engelmann, Flimmer- und Protoplasmabewegungen. Hermann's Handb. d. Physiologie,
- 3) Engelmann, Flimmer- und Protoplasmabewegungen. Hermann's Handb. d. Physiologie Bd. 1, 1878, p. 349.
- 4) Bütschli, Protozoa. Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 1, 1. Abt. Sarcodina und Sporozoa, 1880—82, p. 169, 170.
- 5) Engelmann, Neue Methode zur Untersuchung der Sauerstoffausscheidung pflanzlicher und tierischer Organismen. Botan. Zeitung, 39, 1881, p, 440-447.

- 6) Reinke, Untersuchungen a. d. botan. Institut in Göttingen, 1881.
- 7) Brandt, Färbung lebender einzelliger Organismen. Biol. Centralbl., Bd. 1, 1881, p. 202 -205.
- 8) Certes, Sur un procédé de coloration des Infusoires. Compt. rend., 92, 1881, p. 424 -426.
- 9) Stahl, Zur Biologie der Myxomyceten. Botan. Zeitung, 1884.
- 10) Pfeffer, Lokomotorische Richtungsbewegungen der chemischen Reize. Untersuchungen a. d. botan. Inst. z. Tübingen, I, 1884.
- 11) Ueber chemotaktische Bewegungen der Bakterien, Flagellaten und Volvocineen.
- Ibid., II.

  12) De Bary, Vergleichende Morphologie und Biologie der Pilze, Mycetozoën und Bakterien. Leipzig 1884, p. 487.
- 13) Greenwood, On the digestive process of some Rhizopods I. Journ. of Physiol., 7, 1886, p. 253-273. II, Ibid., 8, 1887, p. 263-287.
  14) Krukenberg, Vergleichend physiologische Vorträge, 1886, p. 48.
- 15) Meissner, Beiträge zur Ernährungsphysiologie der Protisten. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 46, 1888, p. 498-516. 16) Lister, Annals of Botany. London-Oxford 1880-1889, II, p. 89.
- 17) Metschnikoff, Recherches sur la digestion intracellulaire. Annal. de l'Inst. Pasteur, 1889, p. 25.
- 18) Famintzin, Beiträge zur Symbiose von Algen und Tieren. Mem, de l'Acad, impériale de St. Pétersbourg, 36, 1889, p. 23.
- 19) Le Dantec, Recherches sur la digestion intracellulaire chez les Protozoaires. I. Ann. de l'Inst. Pasteur, 4, 1890, p. 276-291. II. Ibid., 1891, 5, p. 163-170 (vergl. auch Bull. Scientif. de la France et de la Belgique, 23, p. 261-328).
- 20) Massart, Recherches sur les Organismes inférieurs. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3. Série, Bd. 22, 1891.
- 21) Hartog u. Dixon, On the digestive ferments of a large Protozoon. Rep. British, Assoc., 63, 1893, p. 801-802.
- 22) L. Celakovsky jun., Ueber die Aufnahme lebender und toter verdaulicher Körper in die Plasmodien der Myxomyceten. Flora, Ergänzungsbd., 1892, p. 242-244.
- 23) Greenwood, On the constitution and mode of formation of "Foodvacuoles" in Infusoria etc. Philos. Transact. of the Royal Society of London, 185, 1894 (citiert nach Verworn, s. u.).
- 24) Greenwood and Saunders, On the role of acid in protozoan digestion. Journ. of Physiol., 16, 1894, p. 441-467.
- 25) Miyoschi, Physiologische Studien. Botan. Magaz., Tokyo 1894, No. 112 (citiert Zool. Record, 1896).
- 26) Hemmeter, On the role of acid in the digestion of certain Rhizopods. The American Naturalist, 30, 1896, p. 619-625.
  27) Verworn, Allgemeine Physiologie. Jena 1897, p. 149-159, 434.
- 28) Jennings, Reactions to chemical, osmotic and mechanical stimuli in the Ciliate Infusoria. Journ. of Physiol., 21, 1897, p. 258-322.
- 29) Laws of Chemotaxis in Paramaecium. Americ. Journ. of Phys., 2, 1899, p. 355
- —379 (cit. n. Zool. Jahresber. f. 1899, Protozoa, p. 8).
  30) Costomagna, Ricerche intorno alla digestione nei Cigliati mediante il rosso neutro. Atti Accad. Torino 34, 1899, p. 1035—1044. 31) Stole, Beobachtungen und Versuche über die Verdauung und Bildung der Kohlehydrate
- bei einem amöbenartigen Organismus, Pelomyxa palustris. Zeitschr. f. wiss. Zool., 68, 1900, p. 625.
- 32) E. Yung, Ueber anatomische Veränderungen infolge fortgesetzter Nahrungsentziehung.
- Arch. Sciences phys. Genève, 10, p. 572 (cit. phys. Centralbl. 15, 1901, p. 341).
  33) II. Mouton. Sur les diastases intracellulaires des Amibes. Compt. rend. de la Soc. de Biol., 53, 1091, p. 801-803 und Compt. rend., 133, 1901, p. 244-246.

## II. Die Ernährung der Spongien.

1. Will man die morphologische Gestaltung des Spongienleibes Der Aufbau und die Organisation seines Ernährungsapparates verstehen, so empfiehlt spongienleibes es sich, auf die Jugendform desselben zurückzugreifen. Wir gelangen so zum Typus eines einfachen Hohlschlauches. Die Wand ist, um den im Wasser suspendierten Nährstoffpartikelchen Zutritt zu dem centralen Hohlraume zu gewähren, von zahlreichen, über die Körperoberfläche zerstreuten Poren durchsetzt. Während der Hohlschlauch mit einem Pole aufsitzt, findet sich am anderen Pole eine Auswurfsöffnung (Osculum).

In der Wandung des Schlauches kann man 3 Schichten unterscheiden: das Ektoderm besteht aus einer einschichtigen Lage plattenförmiger Zellen. Das die Hauptmasse des Körpers bildende Mesoderm besteht aus einer gallertigen, von Zellen durchsetzten Grundsubstanz. Das Endoderm, welches als einschichtige Zellenlage die Höhlung, den Urdarm, auskleidet, nimmt, wenigstens zum Teil, die Form von "Kragenzellen" an, hohen Zellen, die eine Geissel tragen und deren Wurzel von

einem eigenartigen Protoplasmakragen umgeben ist.

Nach Haeckel [vergl. Hatschek's 18) anschauliche Darstellung kann man sich die Organisation der Schwämme und somit auch ihres Ernährungsapparates dadurch klar machen, dass man alle Formen auf 3 Typen zurückführt. Als einfachste Form erscheint der Ascontypus. Hier finden sich die einfachen, oben als Jugendform geschilderten Verhältnisse: der Hohlraum des mit endständigem Osculum versehenen Schlauches ist mit Geisselzellen gleichmässig ausgekleidet, die Wand des Hohlschlauches von Poren durchsetzt. Bei dem zweiten Typus, demjenigen des Sycon, gehen von dem centralen Hohlraume periphere Blindsäcke, die Radialtuben, aus, die in regelmässiger Anordnung und radiärer Richtung sich in die Wand des Hohlschlauches einlagern. Während die centrale Höhle mit einem Plattenepithel ausgekleidet ist, erscheint im Bereiche der Radialtuben das Endoderm zu Kragenzellen modifiziert.

Als dritte Form erscheint der Leucontypus. Hier finden sich, rings um einen centralen Hohlraum angeordnet, zahlreiche, kleine, kugelige Höhlen, die Wimperkammern, die von Kragenzellen ausgekleidet sind. Diese Kammern sind einerseits durch ein System zuführender Kanäle mit der Oberfläche des Schwammes, andererseits durch ein System abführender Röhren mit dem grossen centralen Hohlraume ver-Die zuführenden Kanäle sind mit ektodermalem Plattenepithel, der centrale Hohlraum und die abführenden Röhren mit endodermalem Plattenepithel ausgekleidet.

Durch Stockbildung infolge Knospung der einfachen Individuen werden die Verhältnisse mannigfach kompliziert, derart, dass ein viel-

fach verschlungenes Kanalsystem zustande kommt.

2. Die Art der Nahrungsaufnahme seitens der Spongien war und Art der Nahrungsist wohl noch jetzt Gegenstand ausgedehnter Kontroversen. Nachdem aufnahme bereits in den 50er Jahren Carter 1, 2, 5) und Lieberkühn 3) mit Karminkörnchen, die sie dem Wasser zusetzten, zahlreiche Fütterungsversuche ausgeführt hatten, sprach sich Haeckel<sup>6</sup>) dahin aus, duss die geisseltragenden Kragenzellen die einzigen Organe der Aufnahme, Ver-

dauung und Resorption der Nahrung bei den Schwämmen zu sein scheinen. Er fand bei seinen Fütterungsversuchen mit Karmin, in Uebereinstimmung mit Carter und Lieberkühn, die Geisselzellen mit Pigmentkörnchen erfüllt, die sich rings um den Kern in dem granulösen Endoplasma angehäuft hatten. Nach Keller<sup>8</sup>) wird die von den Geisselzellen der Wimperkammern aufgenommene und assimilierte Nahrung an Wanderzellen übertragen, die, den weissen Blutkörperchen höherer Tiere physiologisch vergleichbar, die Nährstoffe dem Orte ihrer Bestimmung im Schwammparenchym zuführen. Metschnikoff <sup>9, 12</sup>) sprach, wie später genauer auseinandergesetzt werden soll, den Mesodermzellen bei der Aufnahme und Verdauung aufgenommener Nahrungsstoffe die wichtigste Rolle zu.

Bidder 17, 21) beobachtete, wiederum in Uebereinstimmung mit der Mehrzahl der Forscher, die Aufnahme von Karminkörnern in die Kragenzellen der Geisselkammern und nahm an, dass diese bei vielen Schwämmen auch die Verdauung besorgen, während bei manchen Spongien die letztere den Mesodermzellen überlassen bleibt.

Nach Mastermann 20) vollzieht sich der Ernährungsvorgang folgendermassen: Zunächst erfolgt die Aufnahme der Nahrungsteilchen in das Protoplasma der Kragenzellen; dann wandeln sich diese letzteren in amöboide Zellen um, die sich in ihrem Aussehen in keiner Weise von den Mesodermzellen unterscheiden, und wandern in das Innere des Schwammparenchyms, wo die intracelluläre Verdauung erfolgt. Die so ausgewanderten Kragenzellen werden durch neue Formelemente der gleichen Art ersetzt, die aus morphologisch umgewandelten Mesodermzellen hervorgehen. Als letzter Akt des Ernährungsvorganges soll schliesslich die Elimination unverdauter Nahrungsreste durch amöboide

Zellen ("Nephrocyten") erfolgen.

Schliesslich haben neuerdings Vosmacr und Pekelharing 23) die Ernährung der Schwämme zum Gegenstande einer sehr gründlichen Untersuchung gemacht und sich davon überzeugt, dass thatsächlich die Kragenzellen die Organe sind, denen die Aufnahme im Wasser suspendierter Nahrungsteilchen zukommt. Die Partikelchen werden durch eine Strömung von den Poren der Oberfläche des Schwammes aufgesogen und zu den Geisselkammern geführt. Eine der Hauptbedingungen für das Leben der Schwämme ist die Erhaltung eines lebhaften Wasserstromes durch ihren Körper. Dieser Strömungsvorgang wird jedenfalls in erster Linie durch die Bewegungen der Geisseln an den Kragenzellen unterhalten; Vosmaer 15) vermutet, dass er vielleicht auch durch zeitweise aktive Verengerung der Kanäle unterstützt werde. In den Geisselkammern verwandelt sich die regelmässige Strömung in eine höchst unregelmässige Bewegung. Die suspendierten Teilchen werden hin- und hergeschleudert; dabei findet allerdings ein Teil derselben einen Ausweg in den abführenden, in die grosse Centralhöhle einmündenden Kanal und von da aus durch das Osculum ins Freie. Zahlreiche Körnchen aber werden von den Kragenzellen verschluckt und später zum Zwecke der intracellulären Verdauung in das Innere des Schwammparenchyms übergeführt.

R. v. Lendenfeld 19) fasst die Ergebnisse seiner mühevollen Forschungen über die Ernährungsphysiologie der Schwämme folgendermassen zusammen: Die Nahrungsaufnahme vollzieht sich nicht an der

äusseren Oberfläche der Schwämme, sondern im Inneren des Parenchyms, und zwar sind es die Kragenzellen in den Geisselkammern, welche normalerweise das im durchströmenden Wasser enthaltene Material resor-Die Annahme, dass die von Nahrungsbestandteilen erfüllten Kragenzellen in die Zwischenschicht hinabsinken, entbehrt einer ausreichenden Begründung. "Einige der Substanzen, die unbrauchbaren, werden von den Kragenzellen später wieder ausgestossen; andere, die brauchbaren, werden in mehr oder weniger assimiliertem Zustande an die Zellen der Zwischenschicht, welche jedenfalls den Nahrungstransport besorgen, abgegeben."

Gegenüber Angaben von Loisel 22) und Topsent 24) betont v. Lendenfeld 25), die Absorption gelöster Anilinfarben könne kein Kriterium für die nahrungsaufnehmende Funktion bilden, da bei den Spongien, ebenso wie bei allen anderen Tieren alle möglichen Zellen einer vitalen Färbung unterliegen können, ohne dass daraus ein sicherer Rückschluss auf ihre funktionelle Bedeutung hinsichtlich der Nahrungsaufnahme statthaft wäre. Die Anschauungen v. Lendenfeld's wurden in jüngster Zeit durch Unter-

suchungen seines Schülers Zemlitschka an Sycandra bestätigt.

3. Intracelluläre Verdauung. Aus dem oben Ausgeführten geht<sup>Intracelluläre</sup> bervor, dass die Verdauung der Spongien, analog wie diejenige derbei Spongien Protozoen, eine vorwiegend intracelluläre ist. Die wesentlichste Rolle bei der Digestion spielen nicht, wie dies bei höheren Tieren der Full ist, enzymhaltige Sekrete, die in den Hohlraum des Verdauungstraktes hinein gelangen und die Nahrungsbestandteile in eine zur Resorption geeignete Form überführen. Bei den Protozoen und Spongien spielt sich vielmehr der Digestionsvorgang in erster Linie innerhalb der Zellen ab, die durch ihre amöboide Beschaffenheit befähigt sind, Nahrungspartikelchen in ihr Protoplasma aufzunehmen. Bei den Protozoen wurde versucht, den Vorgang, soweit es die bisherigen Beobachtungen gestatten, zu analysieren und festzustellen, inwieweit Fermente u. s. w. dabei beteiligt sind. Bei den Spongien scheint eine so genaue Analyse der intracellulären Verdauungsvorgänge nicht durchgeführt zu sein; man wird aber schwerlich fehlgehen, wenn man eine Analogie mit den bei Protozoen beobachteten Erscheinungen vermutet\*).

Der intracelluläre Verdauungsmodus findet sich aber nicht nurlntracelluläre bei Protozoen und Spongien. Wie später näher ausgeführt werden Verdauung durch soll, spielt auch bei anderen niederen Tieren, wie Cölenteraten und Mesoderm. Turbellarien, diese Art der Digestion eine sehr wichtige Rolle. Turbellarien, diese Art der Digestion eine sehr wichtige Rolle. Es elemente ist aber das grosse Verdienst *Metschnikoff's* <sup>12</sup>), durch seine schönen Tieren Untersuchungen auf die allgemein biologische Bedeutung hingewiesen zu haben, die auch im Organismus hochorganisierter Metazoen jenen intracellulären Verdauungsvorgängen zukommt, die sich im Proto-

plasma wandernder Mesodermzellen vollziehen.

Die hier beteiligten Formelemente sind einerseits amöboide Bindegewebszellen, andererseits weisse Blutkörperchen.

<sup>\*)</sup> Nach Loisel<sup>22</sup>) verändert Congorot und Lackmus im Endoderm der Parenchymzellen von lebenden Schwämmen nach einiger Zeit seine Farbe, wie wenn eine Saure auftreten würde.

Die Aufnahme von Farbstoffkörnchen durch Blutzellen wirbelloser Tiere wurde zuerst (1862) von *Haeckel* gelegentlich einer Injektion der Schleierschnecke Tethys mit Indigo, später auch bei anderen Tieren beobachtet.

Metschnikoff 12) erkannte gelegentlich des Studiums der Metamorphose von Echinodermenlarven, dass die resorptiven Vorgänge im Organismus durch wandernde Mesodermzellen besorgt werden, ähnlich wie dies für die Resorption des Knochengewebes bei Wirbeltieren durch mehrkernige Riesenzellen längst bekannt ist.

Ebenso wie die Mesodermzellen aus dem Körper selbst stammendes, unnütz gewordenes Material aufnehmen können, lässt sich dies auch für

fremde Stoffe zeigen.

Metschnikoff konnte bei Ctenophoren (Rippenquallen) beobachten, dass im Wasser suspendierte Karminkörner nicht nur in das Innere von Endodermzellen eindringen, sondern auch von wandernden Mesodermzellen aufgenommen werden.

Werden Fremdkörper verschiedenster Art in den Leib von Seesternlarven, Schleierschnecken, Röhrenwürmern, Seescheiden eingebracht, so werden dieselben von amöboiden Zellen (beweglichen Bindegewebszellen oder Lymphkörperchen) dicht umgeben. Zuweilen verschmelzen dabei die benachbarten Zellen miteinander unter Bildung von "Mesodermplasmodien". Die eingedrungenen Fremdkörper werden verdaut, oder, wenn dies unmöglich ist, wenigstens festgehalten. Rote Blutkörperchen, ebenso wie Milchkügelchen werden verdaut, Stärkekörner dagegen nicht merklich verändert. "Vom vergleichend-pathologischen Standpunkte kann man die von Cohnheim angenommene These: Ohne Gefässe keine Entzündung — nicht festhalten. Die Entzündung ist, genealogisch gesprochen, viel älteren Datums als die Gefässe, und die Exsudation ist eine verhältnismässig neue Erscheinung."

Weitere Untersuchungen ergaben, dass Mesodermzellen nicht unbedingt alles, was ihnen dargeboten wird, aufnehmen, vielmehr ein ge-

wisses Unterscheidungsvermögen besitzen.

Lebende Seeigeleier wurden unter die Haut in das Schleimgewebe der Schnecke Phyllirhoë eingespritzt. Diese wurden von Mesodermzellen gar nicht angegriffen und blieben im Inneren der Schnecke viel länger am Leben, als im Seewasser, ja es konnte sogar ihre künstliche Befruchtung im Inneren der Schnecke erfolgen; die Eier entwickelten sich alsdann zu vollkommen normalen Blastulae. Wurden dagegen gekochte Seeigeleier in das Schleimgewebe von Phyllirhoë eingespritzt, so setzten sich die Mesodermzellen an und verschlangen die Dotterkörperchen. Die Deutung, dass totes Material verzehrt, lebendes dagegen verschont werde, trifft nicht zu, da lebende rote Blutkörperchen ohne weiteres angegriffen werden. Wurde Seeigelsperma eingespritzt, so konnte man beobachten, dass ein Teil der Zoospermien gefressen werde; nur ein Teil wurde verschont und behielt, wie gesagt, sein Befruchtungsvermögen bei.

Bei gewissen niederen Tierformen ist, nach Metschnikoff, die Grenze zwischen Mesoderm und Endoderm nicht scharf zu bestimmen. Bei höheren Tieren wird die Trennung viel vollständiger; das Endoderm hat sich zum speciellen Zwecke der Nahrungsaufnahme aus-

gebildet, wobei die intracelluläre Verdauung durch die enzymatische verdrängt wird. Das Mesoderm hat aber dabei seine ursprüngliche nahrungsaufnehmende und verdauende Funktion nicht eingebüsst. sondern auf die Verarbeitung unnützer und schädlicher Stoffe konzentriert. Dabei blieb den Mesodermzellen die Eigenschaft, intracellulär zu verdauen und sich amöboid zu bewegen, erhalten, und es persistieren noch manche andere, von den Protozoen herstammende Eigentümlichkeiten, so die Neigung zur Plasmodienbildung. "Ueberhaupt haben die beweglichen Mesodermzellen am meisten ihre individuelle Selbständigkeit aufbewahrt, so dass man auch von einer gewissen protozoischen Seelenthätigkeit derselben reden kann."

4. Fermente. Die Nahrung der Schwämme besteht nach Haeckel<sup>6</sup>) Enzyme grösstenteils aus festen Teilchen zerstörter tierischer und pflanzlicher Gewebe, die sich im Seewasser an den Küsten allenthalben mehr oder minder reichlich finden. Haeckel hält es ausserdem für wahrscheinlich, dass flüssige, von faulenden pflanzlichen und tierischen Organismen herrührende organische Bestandteile des Wassers an den Küsten des Meeres den Schwämmen als Nahrungsmittel dienen.

Die Lösung und Assimilation der festen Nahrungsteilchen erfordert die Thätigkeit von Enzymen. Nachdem L. Frédéricg im Parenchym einiger Spongien tryptische Fermente nachgewiesen hatte, fand Krukenberg 10, 11) in Glycerinextrakten aus dem Parenchym der verschiedensten Schwämme Fermente, die befähigt waren, rohes, nicht aber gekochtes Fibrin entweder bei saurer Reaktion ("Pepsin") oder bei alkalischer Reaktion ("Trypsin") zu verdauen. So lieferten z. B. gewisse Arten von Suberites, Chondrosia, Geodia, Hircinia peptische, Sycon, Reniera, Tedania tryptische Enzyme. Der im Kanalsystem des Schwammes enthaltene Saft, den man durch Auspressen mit der Hand gewinnt, erwies sich als fermentfrei.

Krukenberg befestigte ferner Fibrinfäden derart, dass ein Stück derselben sich der unverletzten Aussenseite des lebenden Schwammes dicht anschmiegte. Nach 24-36 Stunden war derjenige Teil des Fibrinfadens, der mit der Oberfläche des Schwammkörpers in unmittelbarem Kontakte gestanden hatte, in den meisten Fällen resorbiert. Wurden dagegen Fibrinfäden in Schnittwunden eingesenkt, welche tiefe Schichten des Körperparenchyms von Chondrosia reniformis blosslegten, so konnte auffälligerweise im Laufe einiger Tage keine Resorption bemerkt werden. Bei manchen Suberitesarten allerdings scheint die verdauende Fähigkeit auch den mehr centralwärts gelegenen Parenchympartien nicht zu mangeln.

Ueber die Art der Eiweissspaltung durch die Enzyme der Spongien, über die weiteren Schicksale der Spaltungsprodukte, ihre Verwertung zum Aufbau des Schwammkörpers, sowie über sämtliche Vorgänge des intermediären Stoffwechsels fehlt uns jede Kenntniss.

Krukenberg fand auch diastatische Fermente, die befähigt sind, Stärke in Zucker umzuwandeln, bei Schwämmen weit verbreitet, und Cotte 26) gelang es vor kurzer Zeit, in einer Suberites-Art neben einer Diastase ein fettspaltendes, ein Gelatine verflüssigendes, sowie ein Labferment nachzuweisen.

Eine nähere Aufklärung der Stoffwechselvorgänge bei den Spongien bleibt der Zukunft vorbehalten\*).

#### Litteratur.

1) Carter, On the organisation of infusioria. Annals of Natural History, 2. Serie, Bd. 18, 1856, p. 242.

2) — On the ultimate structure of Spongilla. Ibid., 2. Scrie, Bd. 20, 1857, p. 31.
3) Lieberkühn, Beiträge zur Anatomie der Spongien. Müllers Archiv, 1857, p. 385—388.

- 4) Miklucho-Maclay, Beiträge zur Kenntnis der Spongien. Jenaische Zeitschr. f. Medizin u. Naturwiss., IV, 1868, p. 233.
- 5) Carter, On the ultimate structure of marine sponges. Annals of Natural History, 4. Serie, Bd. 6, 1870, p. 329-330.

- 6) Haeckel, Die Kalkschwämme, Bd. 1, 1872, p. 372-374.
  7) F. E. Schulze, Untersuchungen über den Bau und die Entwickelung der Spongien. Die Familie der Chondrosidae. Zeitschrift f. wissenschaftl. Zoologie, Bd. 29, 1877, p. 104.
- 8) Keller, Ueber den Bau von Reniera semitubulosa. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 30 1878, p. 572.
- 9) Metschnikoff, Spongiologische Studien. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 32, 1879, p. 371-375.
- 10) Krukenberg, Weitere Studien über die Verdauungsvorgänge bei Wirbellosen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 1. Abt., 1880, p. 64-75.

- 11) Ueber die Enzymbildung in den Geweben und Gefässen der Evertebraten. Untersuchungen d. physiol. Inst. Heidelberg, 2, 1882, p. 339—365.
   12) Metschnikoff, Untersuchungen über die intracelluläre Verdauung bei den wirbellosen Tieren. Arbeiten aus dem zoolog. Inst. in Wien, Bd. 5, 1883, Hest 2.
- 13) v. Lendenfeld, Ueber Cölenteraten der Südsee II. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 38, 1883, p. 253. Vergl. auch: The digestion of sponges effected by Ectoderm or Tendoderm? Proc. Linnean Soc., N. S., 9, 1884, p. 434—438.

  14) Krukenberg, Vergl. physiol. Vorträge, 1886, p. 51.

15) Vosmaer, Spongien. Bronn's Klassen und Ordn. d. Tierreichs, Bd. 2, 1. Teil, 1887, p. 431-435.

16) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 1887, p. 220.

17) Bidder, Proceedings of the Cambridge Philos. Society, 6, 13. Febr 1888, p. 183.

18) Hatschek, Lehrbuch der Zoologie, 1. Liefg., 1888, p. 152-153, 240-244.

- 19) v. Lendenfeld, Experimentelle Untersuchungen über die Physiologie der Spongien. Biol. Centralbl., 10, p. 71-81, 102-110; Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 48, 1900, p. 406-700.
- 20) Masterman, On the nutrition and excretory processes in Porifera. Annals of Nat. History, 6. Serie, Bd. 13, 1894, p. 485-496.
  21) Bidder, The collar cells of Heterocoela. Quart. Journ. of microsc. Science, Bd. 38,
- 1896, p. 28.
- 22) G. Loisel, Actions des substances colorantes sur les éponges vivantes. Journ. Anat. Phys., 34, 1897, p. 187-237.
- 23) Vosmaer und Pekelharing, Ueber die Nahrungsaufnahme bei Schwämmen. Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt., 1898, p. 168-186. Vergl. auch; Onderz. Physiol. Laborat. Utrecht, Reeks 4, III, p. 202.
- 24) E. Topsent, De la digestion chez les Eponges. Arch. Zool. exp. (3), 6, 1898, Notes XXVII—XXXI.
- 25) v. Lendenfeld, Neuere Arbeiten über Spongien. Zool. Centralbl., 6, 1899, p. 257 -263.

\*) Keller\*) beobachtete bei Renieren eine stärkeartige Substanz, die mit Jod eine Blaufärbung giebt; diese erscheint jedoch nicht in Form der bekannten geschichteten Körner, ist vielmehr im Zellinhalt gelöst.

Schulze') beschrieb in der Rinde von Chondrosien eigentümlich glänzende, im Alkohol und Aether lösliche knollige Körper, die bald sehr reichlich vorhanden sind, bald gänzlich fehlen und denen er eine ähnliche physiologische Bedeutung für die Ernährungsvorgänge zuschreibt, wie sie dem Fett und den aufgespeicherten Kohlehydraten im Tier- und Pflanzenkörper zukommt.

26) J. Cotte, Note sur les diastases du Suberites domuncula (Spongiaires). Travail du Labor, de Jourdan (Marseille). Compt. rend, de la Soc. de Biol., 53, 1901, p. 95-97.

## III. Die Ernährung der Knidarien.

1. Verdauungsapparat. Der Ernährung der Knidarien (Nessel-Gastraltiere), welche die grossen Gruppen der Korallenpolypen, Polypomedusen und Rippenquallen umfassen, liegt das Prinzip einer allseitigen Verbreitung des Darmes zu Grunde. Röhrenförmige Ausläufer verlaufen in radiärer Richtung und erstrecken sich in alle jene Organe, die auf eine reichliche Ernährung angewiesen sind. So verläuft z. B. bei vielen Medusen und Polypen ein gefässartiger Darmausläufer in jeden Fangfaden. Jeder Körperteil besitzt also einen eigenen, resorbierenden Darmanteil. Die Verästelungen des Darmes wurden früher dem Blutgefässsystem höherer Tiere physiologisch an die Seite gestellt und als Gastrovascularapparat bezeichnet. Da die Cölenteraten weder Blut noch eine eigentliche Leibeshöhlenflüssigkeit besitzen, liegt allerdings eine gewisse Aehnlichkeit der Funktion vor; es besteht aber eine wichtige und prinzipielle Verschiedenheit zwischen Blutgefässen und Darmausstülpungen, insofern die ersteren, wie Hatschek 22) sagt, niemals aktiv resorbierende Epithelien besitzen.

Die einfachste Form des Gastralsystems findet sich bei Hydra. Der Verdauungsapparat besteht hier aus einem in der Längsachse des Körpers verlaufenden Hohlraum, der mit einer Mundöffnung in der Mitte eines Tentakelkranzes beginnt und sich in die Tentakeln fortsetzt.

Bei den stockbildenden Hydroidpolypen verläuft der Hohlraum durch den ganzen Stock derart, dass das Gastrovascularsystem allen Individuen gemeinsam ist.

Bei den Stöcken der Siphonophoren (Röhrenquallen) sind nur einzelne Individuen zur Aufnahme von Nahrung organisiert; andere Individuen sind wiederum befähigt, als Schwimmglocken zu dienen und haben die Bedeutung eines hydrostatischen Apparates; andere schlauchförmige, jedoch mundlose Individuen, die Taster, zeichnen sich durch ihre grosse Reizbarkeit und Beweglichkeit aus; andere endlich, die Geschlechtsgemmen, dienen der Sexualfunktion. Die Nährpolypen (Magenschläuche) der Siphonophorenstöcke sind einfache, sehr ausdehnungsfähige Schläuche, dieselben kommunizieren mit dem System von Hohlräumen, das dem ganzen Stocke gemeinsam ist. Diesen Individuen sind fast alle dem Medusenkörper eigentümlichen Einrichtungen, mit Ausnahme des Magens, verloren gegangen. Sie besitzen niemals einen Tentakelkranz, dagegen an ihrer Basis einen Fangfaden, der zuweilen eine beträchtliche Länge erreicht und ganze Batterien von Nesselknöpfen führen kann.

Das Gastralsystem der Medusen liegt in der Konkavität der Gallertscheibe. In der Mitte befindet sich der Magen. Von diesem geht ein System enger Kanäle aus, die in radiärer Richtung, einfach oder mannigfach verzweigt, gegen den Rand des Schirmes hin verlaufen und dort in einen Ringkanal einmunden; von diesem aus können

wiederum Fortsätze in die Randtentakeln hinein verlaufen. Die dieses System erfüllende Flüssigkeit wird durch die Wimperhaare der Endoderm-

bekleidung umherbewegt [vide Gegenbauer 6)].

Bei den Anthozoen (Korallenpolypen) erscheint der Gastralraum durch eine Anzahl radiär gestellter Septa (Mesenterialfalten) in ein System von Kammern, die miteinander kommunizieren, geteilt. Oft existiert ein System kapillärer Gänge in der Leibeswandung. Bei den stockbildenden Anthozoen hängen die verdauenden Centralhöhlen sämtlicher Individuen miteinander zusammen. Am Rande der Septen verlaufen gewundene Bänder (Mesenterialfilamente), deren Endodermbekleidung bei der Verdauung wesentlich beteiligt ist\*) [vergl. Wilson 18]. Analoge Gebilde finden sich auch bei den Medusen.

Bei den Rhizostomen (Wurzelquallen) fehlt die eentrale Mundöffnung; an den 8 Mundarmen finden sich trichterförmige, von gefalteten Säumen umgebene Spalten, durch welche kleine Körper in das

Kanalsystem der Mundarme geleitet werden.

Bei den Ktenophoren (Rippenquallen) gehen von dem in der Längsachse des Körpers verlaufenden Gastralraum radiäre Kanäle aus,

welche zu den die Wimperreihen tragenden Rippen verlaufen.

Drüsige Anhangsgebilde der verdauenden Kavität finden sich bei den Knidarien nicht; vielleicht liegt in den Längsreihen pigmentierter Zellen, die sich in der Epithelauskleidung des Gastralraumes vielfach finden, die Andeutung eines sekretorischen Apparates vor. Grenwood's 23) genaue Untersuchung ergab bei Hydra die Existenz von zweierlei Endodermzellen. Es fanden sich bei hungernden Individuen einerseits birnförmige, mit Sekretkügelchen erfüllte Elemente, andererseits Wimperzellen mit grossen Vakuolen. Sowohl Sekretkügelchen als auch Vakuolen sind bei verdauenden Tieren verschwunden; Greenwood nimmt daher an, dass beide Zellarten bei der Bildung der Verdauungssekrete beteiligt seien. [Vergl. auch Hickson 30]].

Nessel- und Greifzellen

2. Nahrungsaufnahme. Im Dienste der Nahrungsaufnahme stehen die zu grösseren oder kleineren Gruppen angeordneten, in ungeheuerer Menge vorhandenen Nesselkapseln, denen die Nesseltiere ihren Namen verdanken. Möbius\*\*) schildert die Rolle dieser Apparate bei der Nahrungsaufnahme folgendermassen: "Sobald ein vorbeigehendes Tier die Fangarme berührt, so fahren aus den Nesselkapseln lange feine Fäden hervor, hängen sich an demselben fest und halten es zurück. Und ist es nicht stärker als der lauernde Räuber, so vermag es sich nicht wieder loszuwinden. Denn immer mehr Nesselfäden bedecken das umstrickte Tier, während es in den Mund hinein gezogen wird; ja selbst im Innern der Leibeshöhle sind noch Vorräte der Kapseln in der Form langer Schnüre vorhanden. Je heftiger der Kampf, je mehr Nesselkapseln entladet der Polyp, gleichwie eine Spinne Hunderte von feinen Fäden mit einem Male aus ihren Spinnröhrchen strömen lässt, wenn sie ein kräftiges Insekt bewältigen und festschnüren will."

<sup>\*)</sup> Nach  $Wilson^{18}$ ) werden die Funktionen der Verdauung von den endodermalen Filamenten allein besorgt, ohne Beteiligung der allgemeinen Auskleidung des Gastralraumes.

<sup>\*\*)</sup> Citiert nach Brehm's Tierleben, Bd. 10. Niedere Tiere von O. Schmidt u. Marshall, 3. Aufl., p. 549.

Bei den Ktenophoren (Rippenquallen) finden sich im Ektoderm nur ausnahmsweise echte Nesselkapseln; statt dieser finden sich eigentümliche Greifzellen, deren freies, halbkugelig hervorragendes Ende vermöge seiner klebrigen Beschaffenheit befähigt ist, an berührten Gegenständen zu haften, und deren Basis sich in einen kontraktilen, elastischen, spiralig aufgerollten Stiel fortsetzt. Nach Chun, dem hervorragenden Kenner der Rippenquallen, bleiben kleine Tiere an den halb-kugelförmigen Knöpfen hängen; bei Fluchtversuchen wird der Spiralfaden ausgedehnt und zieht, während er zurückschnellt, die Beute in den Bereich anderer Greifzellen.

Die Gefrässigkeit der Knidarien ist im allgemeinen sehr gross Aufnahme und steht, namentlich bei den hierhergehörigen durchsichtigen Glustieren, Nahrung im Gegensatze zu der anscheinenden Zartheit derselben. Im Neapler Aquarium 31) wurde oft beobachtet, dass selbst kleine Fische sich im Magenstiel von Medusen oder im Magen der transparenten Rippenqualle Beroë finden und daselbst schnell zu Schleim aufgelöst und verdaut werden.

Die trotz ihres blumenhaften Habitus äusserst gefrässigen Aktinien (Secrosen) ergreifen grosse Stücke Fleisch, sobald dieses mit ihren Tentakeln in Berührung kommt, ziehen dieselben in den Vorraum ihrer Gastralhöhle hinab, und verdauen sie vollständig, mit Ausnahme etwa anhaftenden Fettes, das wieder ausgestossen wird.

Nagel<sup>25</sup>) beobachtete, dass Stückchen frischen Sardinenfleisches von den Tentakeln der Aktinien sofort ergriffen wurden; war das Fleisch aber vorher in Seewasser geweicht und so seiner löslichen Bestandteile beraubt worden, so wurde es nur langsam und träge ergriffen. Ein Filtrierpapierkügelchen wurde verschmäht, nicht aber, wenn es in Fleischsaft oder Zuckerlösung eingeweicht worden war. Löb29) band ein in Seewasser geweichtes Papierkügelchen und ein Fleischstückehen an die Enden desselben Fadens und legte das Ganze auf die ausgestreckten Tentakeln eines hungrigen Tieres. Stets führten die vom Fleischstücke berührten Tentakeln dieses zum Munde, während der Kontakt des Papierkügelchens die betreffenden Fühler zu keinerlei Renktion veranlasste.

Während Nagel auf Grund dieser Beobachtungen den Aktinien geradezu einen Geschmackssinn zuschreibt, beschränkt sich Löb darauf, von einer chemischen Reizbarkeit zu reden.

Bei den Rhizostomen (Wurzelquallen), denen eine centrale Mundöffnung mangelt, vollzieht sich nach Hamann 11) die Nahrungsaufnahme derart, dass, wenn ein Tier, z. B. ein kleiner Fisch oder Krebs, in die Nähe einer weit geöffneten Trichterkrause kommt, es mit Hilfe der den Rand garnierenden "Digitellen" ergriffen und hineingezogen wird. Bereits innerhalb der Trichterkrause wird die Beute durch die Endodermbekleidung verdaut und der Nahrungsbrei sodann durch die Kanäle dem Inneren des Tieres zugeführt. Die Ernährung der Wurzelquallen ist also insofern verschieden von derjenigen anderer Medusen, als sich die Verdauung nicht erst im Magen, sondern bereits in den Trichterkrausen vollzieht.

Merejkowsky<sup>9</sup>) hat bei Arten der Medusengattung Bougainvillea eine ziemlich häufig vorkommende, sehr merkwürdige Anomalie beschrieben, die in einem gänzlichen Mangel der Mundöffnung besteht. Es existiert also bei diesen Individuen keinerlei offene Verbin-

dung zwischen dem Gastrovaskularsystem und dem umgebenden Wasser. Da die Vorstellung, dass die normal wachsenden und gedeihenden Tiere gar keine Nahrung zu sich nehmen, absurd wäre, so ergiebt sich der Schluss, dass bei diesen Tieren die Ernährung vom Ektoderm aus, durch Absorption der im Meerwasser enthaltenen organischen Stoffe

erfolgt.

Diese Beobachtung wird verständlicher durch die Entdeckung Metschnikoff's 10), dass das Ektoderm von Hydromedusen befähigt ist, Pseudopodien auszusenden, die sich zuweilen zu plasmodienartigen Gebilden gestalten können. Metschnikoff fand nun bei Plumularia, dass solche Fortsätze, die sogenannten "Nematokalyces", aus Wasser, dem etwas Karminpulver zugesetzt worden ist, die Farbstoffkörnchen in ihr Ektoderm aufnehmen. Der genannte Autor vermutet, dass diesen Nematokalyces die Aufgabe zukommt, nekrotische Teile des eigenen Polypenstockes zu fressen. Eine Abgabe von Nahrungspartikelchen an das Mesoderm wurde nicht beobachtet; es scheint vielmehr, dass das aufgenommene Material an Ort und Stelle verdaut wird. Auch bei den Larven einer Aktinienart wurde Aufnahme von Fremdkörpern ins Ektoderm beobachtet.

Aeltere Angaben

3. Verdauung. a) Die ersten Angaben über die Verdauung bei den Knidarien scheinen von Hollard 1, 2) herzurühren, der berichtete, dass die schleimige Masse, welche konstant die Wandung des cölenterischen Raumes bei den Aktinien befeuchtet, weder während der Verdauung noch bei leeren Organen die geringste Andeutung einer sauren oder alkalischen Reaktion erkennen lasse. Zu ähnlichen Beobachtungen gelangte Lewes 4), und zog daraus den Schluss, dass die Aktinien sich keiner chemischen Mittel zur Bereitung ihrer Nahrung bedienen, sich vielmehr damit begnügen, den im Fleische enthaltenen Saft mechanisch auszupressen.

Müller 3) bedeckte Krebsmuskeln mit einer Gruppe von Mesenterialfilamenten, die er einer lebenden Schirmqualle entnommen hatte und goss Seewasser darüber; nach 10-12 Stunden fund er das

Fleisch zu einer trüben Flüssigkeit aufgelöst.

Später sprachen sich O. und R. Hertwig 8) in ihrem Werke über die Aktinien dahin aus, dass die Mesenterialfilamente sekretorische Organe seien, deren Drüsenzellen verdauende Säfte bereiten, während die Nesselzellen zum Abtöten etwa lebend aufgenommener Tiere dienen.

Krukenbergs

b) Nachdem es bereits Frédéricq 5) gelungen war, dass Vorkommen Aktinien eines tryptischen Fermentes bei Aktinien nachzuweisen, machte Krukenberg 12, 13, 14, 15) die Verdauungsvorgänge der Aktinien zum Gegenstande einer speciellen Untersuchung.

Krukenberg ging so vor, dass er rohes Fibrin, in Mullsäckchen eingebunden, oder auch in eine Federspule eingeschoben, in den cölenterischen Raum von Aktinien brachte. Da die Tiere Fremdkörper meist nach kurzer Zeit auswerfen, verfuhr der genannte Autor meist derart, dass er den Gastrulraum durch eine unterhalb der Tentakeln angelegte Ligatur abschnürte oder den Mullbeutel mittelst eines Fadens fixierte, welcher an einem gegen die Fussplatte gestemmten Holzstäbchen befestigt war. Die Mullsäckehen mit dem Fibrin wurden vor und nach

dem Versuche gewogen; die Gewichtsverluste waren oft zu bedeutende, um auf Versuchsfehler bezogen werden zu können; in einigen Fällen war das Fibrin aus den Säckchen sogar vollständig verschwunden. Auffälligerweise erwies sich die im colenterischen Raume enthaltene schleimige Masse stets unfähig, Eiweissstoffe zu verdauen; ebensowenig gelang es aus den Säckchen, selbst nach tagelangem Verweilen derselben im colenterischen Raume der Aktinien, ein tryptisch oder peptisch wirksames Extrakt zu gewinnen. Bei näherer Betrachtung aber merkte man, dass die Säckchen nach längerem Verweilen im Gastralraume von abgerissenen Mesenterialfilamenten dicht durchzogen waren. Nur dort, wo das Fibrin in innigster Berührung mit den Fäden gestanden hatte, war es verdaut worden. Krukenberg schloss daraus, dass die Verdauung durch die Thätigkeit der lebenden Zellen erfolgt sei. nicht aber durch nach aussen abgegebene Sekrete, die nach Verteilung in der Flüssigkeit einen gleichmässigeren Zerfall des Fibrins hätten herbeiführen müssen.

Es ergab sich aber weiter, dass Fibrinfäden, die durch das Mauerblatt oder die Fussplatte von Aktinien oder durch die Scheibe von Medusen gezogen worden waren, im Laufe von 8 bis 14 Stunden der Resorption anheimfielen, und zwar in dem Umfange, als sie mit dem lebenden Gewebe in Kontakt gestanden hatten. Krukenberg giebt dafür die Erklärung, dass sich die Mesenterialfäden sogleich durch die geringfügigsten Verletzungen der Körperwand hindurchdrängen.

Wird den Filamenten der Zutritt zum Fibrin - etwa durch Einschieben desselben in eine Federspule - erschwert, so erfolgt die Verdauung nur so weit, als es den Mesenterialfäden doch gelungen ist, ein-

zudringen.

Durch Extraktion der Filamente mit Glycerin oder Wasser gelang es in der That, eine Flüssigkeit zu erhalten, die bei Gegenwart von 0,2 % Salzsäure Fibrin verdaute. Krukenberg nahm aber an, dass dieses Intracelluläre Ferment nur in der Zelle selbst, nicht aber in einem Sekret zur Aktion gelangen könne, und verglich die Wirkung der Filamente auf das Fibrin mit der Zerstörung der Gewebe durch carcinomatöse Herde oder auch mit der Resorption von Knochensubstanz durch Myeloidzellen.

Bereits vor dem Erscheinen der Untersuchungen Krukenberg's hatte sich Metschnikoff 10) dahin ausgesprochen, die intracelluläre Verdauung sei die Regel für die meisten Cölenteraten: "Die Endodermzellen der Cölenteraten müssen in die Kategorie der amöboiden Epithelien eingereiht werden. Durch pseudopodienartige Fortsätze nehmen sie die festen Nahrungskörper nach Art der Rhizopoden auf, wie es am leichtesten bei durchsichtigen Formen zu beobachten ist."

4. Später verfolgte auch Chapeaux 28) intracelluläre Verdauungsvorgänge und zwar bei Siphonophoren, deren Endodermzellen Partikelchen aufzunehmen und dabei förmliche "Plasmodien" zu bilden befähigt sind. Er beobachtete ferner, dass blaue Lackmus-körnchen von Aktinien sowohl in die Epithelzellen der Septa als auch in diejenigen der Mesenterialfilamente aufgenommen werden und sich innerhalb der Zellen rot färben. Es handelt sich also, wie es scheint, um eine intracelluläre Säuresckretion, ähnlich wie bei Myxomyceten und Infusorien.

Eine extracelluläre Verdauung scheint bei der Mehrzahl von Knidarien nicht zu existieren und der intracelluläre Verdauungsmodus dürfte für diese Organismen ebenso charakteristisch sein, wie für Protozoen. Während aber Metschnikoff und Krukenberg allen Cölenteraten eine enzymatische Verdauung absprachen, meinte Chapeaux, man dürfe nicht so weit gehen, man habe vielmehr Grund, bei Aktinien und gewissen Medusen (z. B. Tiara papalis) einen extracellulären Verdauungsmodus anzunehmen.

Chapeaux beobachtete, dass Fibrinflocken von 2-3 Gramm Gewicht im Verlaufe von 24 Stunden von Aktinien vollkommen verdaut werden. Die Ausnützung der Nahrung ist eine so vollkommene, dass es nicht gelingt, auch nur Spuren von "Pepton" im Gastralraume oder im umgebenden Wasser nachzuweisen. Dagegen enthält die Leibessubstanz einer verdauenden Aktinie nicht unbeträchtliche "Pepton"-Mengen. (In hungernden Tieren konnten nur Spuren von Substanzen dieser Kategorie nachgewiesen werden.)

Wurden nun die Mesenterialfilamente und die abgekratzte Oberflächenschicht der Septa einer verdauenden Aktinie einige Stunden mit Wasser maceriert, so verdaute die durch Filtration erhaltene, deutlich alkalische Flüssigkeit Fibrinflocken im Gewichte von 2 Gramm im Verlaufe von 8 Stunden vollkommen unter Bildung von Peptonen. Auch bei schwach saurer Reaktion fand die Verdauung statt; durch einen höheren Säuregrad (Schwefelsäure 1:2500) wurde sie sistiert. Wie oben erwähnt, war es übrigens bereits Krukenberg gelungen, den Filamenten ein eiweissverdauendes Ferment zu entziehen.

Das Ferment scheint von den Tieren nicht vorrätig gehalten, sondern erst, wenn es gebraucht wird, produziert zu werden. Bei hungernden Aktinien wurde es vermisst.

Eine Verdauung von Stärke findet im Gastralraume der Aktinien nicht statt; ebensowenig wird Cellulose angegriffen.

In den Gastralraum von Aktinien eingeführtes Olivenöl wird schnell emulgiert; nach einiger Zeit erscheinen die Epithelzellen mit Fettkügelchen vollgestopft; einige Stunden später sind die Fetttröpfehen verschwunden. Die Fettspaltung scheint demnach ausschliesslich intracellulär zu erfolgen\*).

Mesnil's Beobachtungen c) In allerjüngster Zeit hat *Mesnil* <sup>33</sup>) im Laboratorium *Metschnikoff*'s den Verdauungsmodus der Aktinien einer neuerlichen eingehenden Untersuchung unterzogen und die Beobachtungen *Krukenberg*'s im wesentlichen bestätigt.

Nach Mesnil existiert bei Aktinien thatsächlich keine extracelluläre Verdauung. Zweifellos spielen die Mesenterialfilamente eine hervorragende Rolle bei den Verdauungsvorgängen. Es ergiebt sich dies ohne weiteres aus dem Umstande, dass man nach Verfütterung hämoglobinhaltiger oder mit Lackmus gefürbter Fibringerinnsel die Filamente am nächsten Tage durch ihre Färbung von der Umgebung

<sup>\*)</sup> Willem 26, 27) sah nach reichlicher Fettfütterung von Aktinien nicht nur die Zellbekleidung der Mesenterialfilamente, sondern die ganze endodermale Auskleidung der Leibeshöhle von Fetttröptchen durchsetzt.

abstechen sieht. Sorgfältige Beobachtungen lehrten, dass die Fäden nicht etwa durch eine "Kontaktwirkung" verdauen, dass vielmehr eine Digestion nur insoweit stattfindet, als die Nährstoffe in das Innere jener amöboiden Zellen gelangt sind, mit denen die Oberfläche der Filamente ausgekleidet ist. Erythrocytenreiche Gerinnsel aus Vogelblut eignen sich gut für dergleichen Studien: Sobald dieselben von Mesenterialfäden durchwachsen sind, kann man bei mikroskopischer Untersuchung deutlich wahrnehmen, dass sich Teile der Fibrinmasse bereits im Inneren der amöboiden Endodermzellen eingeschlossen finden.

Manche Forscher glaubten neben dem intracellulären Verdauungsmodus a priori einen extracellulären unnehmen zu müssen, weil sie sieh nicht vorstellen konnten, wie so grosse Objekte, wie Krabben, Gastropoden und Fische auf dem ersteren Wege von den Aktinien bewältigt werden sollten. In Wirklichkeit ist diese Schwierigkeit jedoch nur eine scheinbare. Der Gastralraum der Aktinien ist durch zahlreiche radiäre Septa geteilt, die an ihrem inneren Rande die Mesenteriulfäden tragen. Diese Organe besitzen nun eine ganz ausscrordentliche Plasticität, welche an diejenige der Myxomycetenplasmodien erinnert und sie eben befähigt, sich der Beute auf das innigste anzuschmiegen.

Durch Extraktion der mit Sand verriebenen Mesenterialfilamente mit Wasser erhielt Mesnil 88) ein sowohl bei schwach sauerer als auch bei alkalischer Reaktion wirksames eiweissverdauendes Ferment, das seine Wirkung am besten um 36 ° herum entfaltet und bei 55-60 ° zerstört wird. In den Verdauungsflüssigkeiten konute Tyrosin und "Tryptophan" nachgewiesen werden. Die Reaktion in den Vakuolen der verdauenden Endodermzellen ist eine schwach sauere.

Neben diesem Fermente konnte im Auszuge der Filamente auch eine Lipase, ein Labferment, sowie endlich ein schwach wirksames diastatisches Ferment nachgewiesen werden.

Es scheint also mit Sicherheit festgestellt zu sein, dass die Cölenteraten ebenso wie die Protozoen und Spongien ihre Nahrung nicht durch nach aussen ergossene Sekrete, sondern intracellulär verdauen.

#### Litteratur.

- 1) Hollard, Études zoologiques sur le genre Actinia. Revue et Magazin de Zoologie, 1854, No. 4 (citiert nach Lewes).
- 2) Monographie anatomique du genre Actinia. Ann. des sciences nat., 3. Série, 15, 1851, p. 276.
- 3) Müller, Die Magenfäden der Quallen. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 9, 1858, p. 542-543.
- 4) Lewes, Naturstudien am Seestrande. Uebersetzt von Frese, Berlin 1859, p. 198.
- 5) Frédéricq, Sur la digestion des albuminoides chez quelques Invertébrés. Bull. Acad. roy. de Belgique, 47, 1878.
- 6) Gegenbauer, Grundriss der vergleichenden Anatomie, 1878, p. 122--126.
- 7) Engelmann, Ueber Trembleys Umkehrungsversuche an Hydra. Zool. Anzeiger, 1, 1878, p. 77—78.
- 8) O. u. R. Hertwig, Die Aktinien. Jena, 1879, p. 103.
- 9) Merejkowsky, Sur une anomalie chez les Hydromeduses et sur leur de mode de nutrition au moyen de l'ectoderme. Arch. de Zool. exp., 8, 1879—1880, p. XLII. 10) Metschnikoff, Ueber die intracelluläre Verdauung bei Cölenteraten. Zool. Anzeiger,
- 1880, p. 261-263.
- 11) Hamann, Die Mundarme der Rhizostomen und ihre Anhangsorgane. Jenaische Zeitschrift f. Medizin u. Naturw., 15, 1881, p. 278.

' artomi-

- ·12) Krukenberg, Ueber die Enzymbildung in den Geweben und Gefässen der Evertebraten. Unters. des physiol. Inst. Heidelberg, 2, 1882, p. 338-365.
  - Nachtrag zu din Untersuchungen bei Cölenteraten und Echinodermen. Ebenda, p. 366-377.

14) -- Ueber den Verdauungsmodus der Aktinien. Vergl. Studien, 1. Reihe, 1, Abtlg., 1881, p. 38-56.

- 15) Zur Kritik der Schriften über eine sogen, intracelluläre Verdauung bei Colenteraten, Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abtlg., p. 139-142.
- 16) Solger, Ueber einige wichtigere Lebenserscheinungen bei Aktinien und verwandten Formen, sowie einige diesen Tieren eigentümliche chemische Körper. Biol. Centralbl., 2, 1882, p. 399-404.

17) Metschnikoff, Untersuchungen über die intracelluläre Verdauung bei wirbellosen Tieren.

Arb. aus d. zool. Institut der Universität Wien, 5, 1883, p. 141—168.

18) Wilson, The mesenterial filaments of the Alcyonaria. Mitteil, aus der zool. Station Neapel, 5, 1884, p. 1-27.

19) Bedot, Ueber die Leber der Velellen. Compt. rend., 98, 1884, p. 1004-1006.

20) Krukenberg, Vergleichend physiologische Vorträge, 1886, p. 53-56.

21) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 1887, p. 44, 45, 228, 245.

22) Hatschek, Lehrbuch der Zoologie, 1888, p. 154. 23) Greenwood, On digestion in Hydra. Journ. of Physiol., 9, 1888, p. 317-341.

24) Krukenberg, Die Abscheidung freier Mineralsäuren. Chem. Untersuchungen z. wiss. Medizin, 2, 1889, p. 197.

25) Nagel, Der Geschmackssinn der Aktinien. Zool. Anzeiger, 15, 1892, p. 334-338. 26) V. Willem, La digestion chez les Actiniens. Bull. Soc. Med. Gand, 1892, p. 295-305 (cit. n. Zool. Jahresber. Colent., 15, 1892).

27) — L'absorption chez les Actiniens et l'origine des filaments mésentériques. Zool, Auz., 16, p. 10-12 (cit. n. Annals Nat. Hist., 11, 1893, p. 265-266).

28) Chapeaux, Recherches sur la digestion des Célentéres. Arch. de Zool. exp. (3), I, 1893, p. 139-160.

29) Löb, Zur Physiologie und Psychologie der Aktinien. Pflüger's Archiv, 59, 1895, p. 415-420.

30) Hickson, Digestion in Colenterata. Science Progress, 2, 1895 p. 447-455 (citiert n. Journ. R. Micr. Soc., 1895, p. 183).

31) Leitfaden für das Aquarium der zoolog. Station zu Neapel, 1899, p. 62.

32) Bjeloussow, Studien über die Physiologie der Aktinien (a. d. 2001. Station Sebastopol) (cit. Mesnil, s. u. p. 354).

33) F. Mesnil, Recherches sur la digestion intracellulaire et les diastases des Actiniens (sus d. Labor. v. Metschnikoff). Ann. de l'Institut Pasteur, 15, 1901, p. 352-397.

# IV. Die Ernährung der Echinodermen.

1. Bau des Ernährungsapparates. Bei den Echinodermen ist eine vollständige Trennung zwischen den Körpersäften und der Nährflüssigkeit gegeben. Der aus einer zarthäutigen Membran bestehende Verdauungsschlauch ist von der Körperwandung abgetrennt und nur durch ein Mesenterium mit derselben verbunden. Die Nährflüssigkeit muss die durchlässige Darmwand passieren, um in die Körpersäfte hinein zu gelangen. Der Darm ist demnach als Resorptionsapparat ausgebildet.

Als eine weitere Vervollkommnung erscheint die vollzogene Trennung von Mund und After, die nur bei den Ophiuriden und gewissen Asteriden vermisst wird; sowie auch das Vorhandensein ausgebildeter, drüsiger Apparate, die bestimmt sind, verdauende Enzym in den Magendarm zu ergiessen. Bei manchen Echinodermen finden sich auch

bereits vervollkommnete, zur Zerkleinerung der Nahrung bestimmte Kau-

Bei den Seesternen (Asteroiden) ragen harte, als Kauwerkzeuge Seesterne fungierende Stacheln und Papillen in die Mundöffnung hinein; die Kauwerkzeuge werden hier also vom Hautskelett beigestellt |vergl. Gegenbauer 1)]. Eine kurze Speiseröhre führt in den weiten, ausgebauchten, die Mitte des Körpers einnehmenden Magen (Mitteldarm). Bei den meisten Asteriden mündet der Magen durch einen kurzen Enddarm in den auf der dorsalen Fläche befindlichen After aus. Bei manchen Arten, so bei Astropecten, fehlt ein gesonderter After und ist der Magen ein geschlossener Blindsack. Der Mitteldarm kommuniziert mit fünf cylindrischen Fortsätzen, die sich in die Arme hinein erstrecken. Jeder Fortsatz teilt sich (bei Asterakanthion) in zwei lange Röhren, die wiederum mit einer doppelten Reihe blindsackförmiger Ausstülpungen garniert sind. Diese Radialanhänge, deren Wand aus einem follikulären Gewebe besteht, enthalten eine gelbliche Flüssigkeit und sind als Sekretionsorgane anzusehen. Vielfach wird diesen Organen auch eine resorptive Funktion zugeschrieben und angenommen, dass durch ihre Existenz eine ausgedehntere resorbierende Fläche gewonnen und so die Aufnahme von Verdauungsprodukten in die Körperflüssigkeit sehr erleichtert werde [Millne-Edwards 3)]. Nach Krukenberg 9) sollen jedoch Fütterungsversuche an Secsternen mit Fibrin, das mit Farbstoffen imprägniert war, ergeben haben, dass in den Radialanhängen des Mitteldarmes keine Resorption stattfinde.

Es existiert überdies noch ein zweites System von Darmanhängen; dieses besteht aus verzweigten Blindsäckchen, die vom Afterdarm ausgehen und, mit den vorbeschriebenen Gebilden alternierend, in die interambulaeralen Räume zu liegen kommen. Diese Gebilde enthalten eine gelbliche Flüssigkeit und Harnsäure und werden vielfach als Harn-

organe angesehen.

Bei den Ophiuroideen (Schlangensternen) fehlt ein After und besitzt der Magendarm die Gestalt eines Blindsackes. Bei den Crinoideen (Haarsternen) windet sich der Verdauungsschlaueh um einen in der Körperachse verlaufenden Pfeiler und mündet in eine, in

der Nähe des Mundes gelegene, Afteröffnung aus.

Bei den Echinoideen (Seeigeln) findet sich unterhalb der Mundöffnung ein mächtiger Kauap parat, die sogenannte Laterne des Aristoteles; dieser ist aus einem System von Kalkstäben und Platten zusammengesetzt und trägt spitze, mit einem Schmelzüberzuge versehene, zahnartige Fortsätze. Der Darm verläuft in mehrfachen Schlangenwindungen längs der inneren Wand der Schale und ist durch Membranen und Fäden an denselben fixiert.

Den Holothurien (Seewalzen) mangelt ein Kauapparat. Ihre Seewalzen Mundöffnung ist von kontraktilen Tentakeln umgeben. Der Darm verläuft longitudinal und ist durch ein Mesenterium an die Körperwand befestigt. Da seine Länge diejenige des Körpers übertrifft, bildet er eine doppelte Krümmung. Er zerfällt in 4 Abschnitte: Die Speise-röhre, den Magen, wo die Nahrung mit Drüsensekreten vermengt wird, den Dünndarm, wo die Resorption erfolgt und den Enddarm [Ludwig<sup>14</sup>)]. Den Magen fand Jourdan<sup>10</sup>) von einer gelben bitter schmeckenden Flüssigkeit erfüllt, die offenbar von den zahl-

reichen Drüsenzellen der Wandung geliefert wird. Der Enddarm erweitert sich zu einer Kloake, in die auch zwei oder mehrere baumförmig verästelte Organe, die sogenannten Wasserlungen, ausmünden. Wie bereits früher auseinandergesetzt worden ist, schreibt man diesen Gebilden ausser einer respiratorischen auch eine sekretive Funktion zu. Das Darmepithel der Echinodermen besteht nach Frenzel 15) aus Cylinderzellen, die in vielen Fällen mit Wanderzellen vergesellschaftet sind. Die Sekretion wird angeblich durch Wanderzellen bewirkt, die dabei zu Grunde gehen und durch neue ersetzt werden.

Nahrungs aufnahme Seesterne

2. Nahrungsaufnahme. Die Seesterne vermögen den der Speiseröhre benachbarten Teil des gebauchten Magens nach aussen zu stülpen und denselben zur Nahrung bestimmten Objekten anzuschmiegen; sie sind so imstande, Nährstoffe, die wegen ihres grossen Volumens unmöglich die Mundöffnung passieren können, teilweise ausserhalb des Körpers zu verdauen [Millne-Edwards 3)]. Nach Deslongchamps 2) sondern die Seesterne einen giftigen Saft ab, durch den sie die Muscheln veranlassen, ihre Schalen aufzuklappen. Durch einen aus dem Verdauungstrakt hervorträufelnden Saft werden dann die Weichteile der Beute schnell aufgelöst und können nun aufgesogen werden.

Nach Ludwig und Hamann 23) ernähren sich diejenigen Arten von Scesternen, deren Arme eine geringere Beweglichkeit besitzen, meist derart, dass sie kleine Muscheln und Schnecken lebend in ihren Magen be-Die halb erstickten Tiere öffnen schliesslich ihre Schalen und

werden dann verdaut.

Anders dagegen verhalten sich, nach Angaben von Schiemenz<sup>20</sup>), Seesterne mit sehr beweglichen Armen. Sie öffnen Muscheln, die sie wegen ihrer Grösse unmöglich in ihre Mundöffnung hineinbringen könnten, derart, dass sie die eine Hälfte der Saugfüsschen an der einen, die andere Hälfte an der anderen Schale anheften und so einen Zug ausüben, der die Muschel schliesslich zwingt, ihr Gehäuse zu öffnen. Dann dringt der Seestern ins Innere ein und verdaut den Inhalt. Ein mittelgrosser Asterias glacialis braucht zur Verdauung einer Auster etwa 4 Stunden.

Die Nahrung der Secsterne besteht vorwiegend aus Muscheln und Schnecken; doch werden auch Fische und Echinodermen verschiedener Arten angegriffen. Die Gefrässigkeit dieser Tiere scheint kolossal zu sein. Es wurde berechnet, dass der in den Austernbänken von Connectitut durch Seesterne angerichtete Schaden in einem Jahre mehr als 1/2 Million Dollars betrug [Ludwig und Hamann 23)].

Nahrungsaufnahme

Ueber die Nahrungsaufnahme der Seeigel hat Dohrn interessante Beobachtungen angestellt [vergl. O. Schmidt 16)]. Sie beziehen sich auf den im Mittelmeere häufigen kurzstachligen Seeigel (Toxopneustes brevispinosus), der die Eigentümlichkeit besitzt, auf seiner Rückenseite zahlreiche Muscheln und andere Gegenstände festzuhalten, offenbar um sich unerkannt an seine Beute heranschleichen zu können. Dohrn sagt darüber: "Bei der Fortbewegung des Tieres wird der Eindruck hervorgerufen, als käme ein Haufen Muscheln näher; diese an Mimicry erinnernde Thatsache scheint mir auch in der That die Explikation derselben zu sein. Ich habe mehrfach Beobachtungen und Experimente über die Ernährungsweise dieser Seeigel gemacht und habe gefunden,

dass sie gefährliche Räuber sind. Am auffallendsten war es mir, dass sie besonders gern Squilla mantis (Heuschreckenkrebs) fressen. sollte meinen, diesem grossen Krebse müsste es ein leichtes sein, dem kleinen und langsam sich bewegenden Echinoderm aus dem Wege zu gehen. Es ist aber Thatsache, dass, wenn ich ein Dutzend Squilla in dasselbe Bassin setzte, in welchem ebensoviel Toxonneustes sich befanden, in 8-10 Tagen sämtliche Squilla von den Seeigeln aufgefressen waren. Ich habe oft gesehen, wie die Seeigel ihre Beute ergriffen. Indem sie sich fortbewegten, setzten sie einige Saugfüsschen auf irgend einen Körperteil des Krebses. Der Krebs fühlt es und will entrinnen, aber rasch entsendet der Seeigel weitere Hilfstruppen und aus allen benachbarten Bezirken spannen sich die Ambulacralfüsschen in weitem Bogen, bis sie die Squilla erreichen. Nun lässt der Echinus all die Füsschen los, die ihn zu weit vom Krebse entfernt halten, und rückt dem Opfer näher, das vergebliche Anstrengungen macht, zu fliehen. Indem der Echinus sich mit dem einen Teile der Saugfüsschen an einem Felsen oder an der Glasscheibe des Bassins festhält, schiebt er den Krebs mittels der übrigen Füsschen langsam um seinen Körper herum, bis er in den Bereich des Mundes kommt. Dann fängt er an, ihn aufzufressen."

Die Nahrung der Holothurien besteht aus allerhand lebendem Nahrungs und totem organischen Material, welches meist nicht rein, sondern mit Sand und Schlamm gemengt, aufgenommen wird. Grössere Tiere können nicht bewältigt werden, da keinerlei besondere Organe zur Zerkleinerung der Nahrung existieren. Bei den Aspidochiroten wirken die Fühler wie Schaufeln. Die Tiere füllen ihren Darm massenhaft mit dem Sande. in dem sie eingegraben liegen und nehmen damit eine genügende Menge organischen Materials, so Reste von Mollusken, Crustaceen, Würmern und Infusorien auf.

Den Dendrochiroten dienen ihre zierlichen, baumförmig verästelten Fühler gleichzeitig als Köder. Kleine Tiere aller Art lassen sich auf den Pflanzen gleichenden Gebilden nieder und werden in langsamen rhythmischen Bewegungen in den Mund eingeführt.

O. Schmidt 16) entwirft von dem Spiele des Tentakelkranzes einer Cucumaria nachstehende Schilderung: "Mit Verwunderung bemerkt man, dass von den zehn Fühlern nur acht gleichlang sind. Zwei nebeneinanderstehende sind und bleiben viel kürzer und gleichen, voll entfaltet, einem Besenstummel oder Wischer. Man sieht sehr bald, wenn man ein Individuum einige Minuten ins Auge fasst, wie diese ungleichen Tentakeln verschieden verwendet werden. In fast symmetrischer, aber doch nicht gesetzmässiger Reihenfolge wird je ein Tentakel zusammengezogen, umgebogen und bis zur Wurzel in den weitgeöffneten Mund gesteckt, beim Herausziehen aber gewöhnlich von einem der Wischer so bedeckt und an die Lippe angedrückt, als ob er gründlich abgestreift werden sollte. Da man unsere Cucumarie nie grössere Nahrungsbissen zu sich nehmen und Monate hindurch an der einmal erwählten und erkletterten Stelle verweilen sieht, so darf man wohl nicht daran zweifeln, dass das Einstülpen der Tentakeln zum Behufe des Ableckens geschieht, und dass sie auf diese originelle, schon bei anderen Holothurien beobachtete Art ihre mikroskopische Nahrung zu sich nimmt."

Auch die Synaptiden ernähren sich in ähnlicher Weise, wie die Dendrochiroten.

Tryptisches Ferment

3. Verdauungsfermente der Echinodermen. a) Nachdem es zuerst L. Frédéricg<sup>5,6</sup>) gelungen war, aus den radiären Blindsäcken von Asterakanthion rubens ein tryptisches Ferment zu erhalten, wurde die Eiweissverdauung der Echinodermen von Krukenberg 7,8,9), Chapcaux 19) und Stonc 22) genauer untersucht. Krukenberg fand teils peptische, teils tryptische, d. h. bei saurer oder bei alkalischer Reaktion wirksame, eiweissverdauende Fermente bei zahlreichen Echinodermen. Bei den Asteriden fanden sich die Fermente nicht ausschliesslich in den Blindschläuchen lokalisiert, sondern auch in den sog. Tiedemann'schen Körperchen; bei Holothuria tubulosa ausser im neutral reagierenden Darmsafte auch im Blutgefässgeflecht der Wasserlunge. Eine der Molluskenleber etwa gleichwertige Verdauungsdrüse kommt Krukenberg hielt die dunkelgelben, hei den Holothurien nicht vor. langen "Darmanhänge" von Cucumaria Planci zuerst für eine Art Pankreas, da er daraus Fermente verschiedener Art erhalten hatte, wurde aber später darüber aufgeklärt, dass diese Organe die Bedeutung von Genitalschläuchen besitzen.

Nach den übereinstimmenden Angaben von Griffiths 18), Chapcaux 19) und Stone 22) enthalten die radiären Blindsäcke der Asteriden ein kräftig wirksames tryptisches Ferment, das den genannten Organen durch Wusser entzogen werden kann und nur bei alkalischer oder neutraler, nicht aber bei saurer Reaktion zur Wirkung gelangt. Die Temperaturgrenzen für seine Aktivität sind ziemlich weit gezogen (3°-30°). Es vermag auch durch Hitze koagulierte Eiweisskörper anzugreifen, wobei dieselben zunächst brüchig und zerreiblich werden und schliesslich unter Bildung von Albumosen, Peptonen, Leucin und Tyrosin zerfallen. Die Eiweissspaltung scheint also hier in analoger Weise zu erfolgen, wie bei Verdauung durch das Pankreastrypsin der Wirbeltiere.

Um so auffallender erscheint eine Angabe Krukenberg's 3) über das Fehlen eines "Bromkörpers" nnter den Verdauungsprodukten. Bei der tiefgreifenden Spaltung der Eiweisskörper, wie sie das Pankreastrypsin herbeiführt, tritt ein Chromogen auf, das durch Bromwasser in einen violetten Farbstoff umgewandelt wird (Proteinochromogen, Tryptophan) und das man mit einem aromatischen Komplex im Eiweissmolekül in Zusammenhang bringt. Sollten Nachprüfungen der Angaben Krukenberg's das konstante Fehlen dieses charakteristischen Verdauungsprodukts thatsächlich sicherstellen, so würde daraus hervorgehen, dass der Verlauf der Spaltung des grossen Eiweisskomplexes in kleinere Bruchstücke ein wesentlich anderer sei, als derjenige, welchen wir beim Wirbeltiertrypsin zu sehen gewohnt sind und es würde sich die Aufgabe ergeben, eine Trennung und Isolierung der einzelnen Spaltungsprodukte mit Hülfe der neueren Methoden der physiologischen Chemie zu versuchen.

Diastase und Invertin

b) Die Echinodermen verfügen auch über kohlehydratspaltende Fermente: Man hat in ihrem Verdauungstrakte einerseits eine Diastase aufgefunden, die befähigt ist, Stärke zunächst in Dextrin und dann in Maltose umzuwandeln, und andererseits auch ein invertierendes Ferment [Cohnheim 25], das Rohrzucker in Traubenzucker und Frucht-

zucker zu spalten vermag.

Dass Holothurien und Seeigel, die stärkehaltige Pflanzen aufnehmen, auf derartige Fermente angewiesen sind, ist einleuchtend; fraglich erscheint es aber, was denn die Seesterne, die ausschliesslich Fleischfresser sind und hauptsächlich von Schnecken und Muscheln leben, mit diesen Enzymen anfangen. Cohnheim 25) vermutet, dass sie dieselben zur Verarbeitung des Glykogens und vielleicht auch anderer komplexer Kohlchydrate verwerten, die sich ja im Organismus von Weichtieren reichlich finden.

Die einfachen Zucker fallen im Organismus der Echinodermen der Verbrennung anheim. Cohnheim 25) brachte eine grosse Holothurie in Seewasser, dem 5 g Dextrose zugesetzt war und konstatierte, dass bereits am nächsten Tage 1,4 g davon verschwunden waren.

c) Auch ein fettspaltendes Enzym [Griffiths 18], Stone 22], Lipase Chapeaux 19)] ist vorhanden. Dasselbe zerlegt, analog dem betreffenden Fermente das Wirbeltierpankreas, Fett in Fettsäuren und Wie es scheint, passiert aber das (zunächst in eine Emulsion umgewandelte) Fett, wenigstens zum Teile, unverändert die Darmwand. Die Fettspaltung vollzieht sich in der Leibeshöhlenflüssigkeit mit Hülfe von Amöbocyten. Wenn man Fetttröpfehen enthaltende Blutzellen längere Zeit beobachtet, so sieht man, dass das Fett allmählich verschwindet, während gleichzeitig aufgenommene Lackmuskörnehen den Eintritt einer sauren Reaktion anzeigen.

4. Die Resorption. Sorgfältige Versuche, die O. Cohnheim 25) am isolierten überlebenden Holothuriendarme ausgeführt hat, ergaben, dass ein aktiver Wassertransport von innen nach aussen besteht, der durch osmotische Kräfte nicht erklärt werden kann, vielmehr die Annahme von Zellkräften unabweislich macht. Wurde der Darm mit reinem Seewasser gefüllt und in gelüftetes Seewasser eingelegt, so fand er sich nach 1—2 Tagen stets kollabiert. Enthielt der Darm mit Seewasser bereiteten Stärkekleister, so war nach 2 Tagen das Wasser aus dem Lumen verschwunden und der kontrahierte Darm erschien von zusammengebackener Stärke erfüllt. Wurde der Darm aber vorher durch Einlegen in Chloroformwasser oder Fluornatriumlösung abgetötet, so blieb dieser Wassertransport aus.

Dagegen vollzieht sich der Durchtritt gelöster Stoffe (z. B. Natriumjodid, Natriumphosphat, Trauben- und Rohrzucker) durch den Darm hindurch gerade so wie durch eine Diffusionsmembran und ist von jenem aktiven Wassertransporte völlig unabhängig. Der osmotische Austausch erfolgt nach beiden Seiten hin (von innen nach aussen und umgekehrt) ganz gleichmässig. Von einer Orientierung nach zwei Seiten, wie sie *Cohnheim* für den Wirbeltierdarm konstatiert hat, ist

hier nichts zu bemerken.

Ganz analoge Verhältnisse finden sich auch bei den Seeigeln. Bei den Versuchen mit Seeigeln brauchte der Darm gar nicht herausgenommen zu werden; ei wurde vielmehr mit Hülfe eines in den Mund eingeführten Glasröhrchens mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt. Zieht man das Röhrchen nach einigen Minuten heraus, so fliesst, auch wenn man das Tier umdreht, nichts von dem Darminhalte mehr ab. Der See-

igel wurde dann in gelüftetes Wasser gebracht und der Inhalt der

Leibeshöhle und des Darmes einen Tag später untersucht.

Manche Zoologen wurden durch das Fehlen einer Blutcirkulation bei den Echinodermen veranlasst, anzunehmen, die wesentlichste Rolle bei der Verteilung der Nährstoffe falle Wanderzellen zu, welche sich im Darme mit Nährstoffen beladen, um sie sodann durch die Leibeshöhle hindurch nach dem Orte ihrer Bestimmung zu transportieren. Doch vermag sich Cohnheim für eine solche Auffassung keineswegs zu Für die Kohlehydrate zum mindesten trifft sie sicherlich nicht zu; hinsichtlich der Eiweisskörper könnte man vielleicht eher an dergleichen denken, und zwar mit Rücksicht auf den von List herrührenden Befund von Proteinkrystalloiden in den Blutzellen der Seeigel. "Durch die Verdauung", sagt Cohnheim<sup>25</sup>) "entstehen lösliche diffusible Körper und diese treten durch den Darm hindurch in die Leibeshöhle. Die Leibeshöhle aber ist das grosse Reservoir, aus dem alle Organe der Tiere schöpfen. Halten sich der Verbrauch und die Zufuhr aus dem Darme die Wage, so findet sich nichts von Verdauungsprodukten in ihr . . . Funktionell entspricht so die Leibeshöhle dem Blutgefässsystem der Wirbeltiere."

#### Litteratur.

1) Tiedemann, Anatomie der Röhrenholothurie, des pomeranzsarbigen Seesterns und des Stein-Seeigels. Landshut 1816 (citiert nach Ludwig, s. u.).

2) Deslongchamps, Note sur l'Astérie commune. Ann. des sciences nat., 9, 1826, p. 219 -221.

3) Millne-Edwards, Leçons de Physiologie comparée, 5, 1859, p. 309-326.

4) Gegenbauer, Grundriss der vergleichenden Anatomie, 2. Aufl., 1878, p. 225 -230.

- 5) u. 6) Frédéricq, Sur la digestion des Albuminoides chez quelques Invertébres. Bull. Acad. de Bruxelles, 46, 1878, p. 213-288. Arch. de Zool, expér., 7, 1878,
- 7) Krukenberg, Ueber die Enzymbildung in den Geweben und Gefässen der Evertebraten. Untersuchungen d. physiol, Inst. Heidelberg, 2, 1882, p. 338-365.

8) -- Nachtrag zu den Untersuchungen über den Ernährungsvorgang bei Cölenteraten und Echinodermen. Ebenda, 2, 1882, p. 366-377.

9) - Sind die nichtdrüsigen Teile der sogenannten Radialanhänge des Asteridendarmes Hepatointestinalkanäle oder reine Leberausführungsgänge? Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abtlg., 1882, p. 181-182.

10) Jourdan, Recherches sur l'histologie des Holothuries. Annales du Musée d'histoire naturelle de Marseille. 1, 1883, No. 6.

11) Metschnikoff, Untersuchungen über intercelluläre Verdauung bei wirbellosen Tieren. Arb. a d. zool. Inst. in Wien, Bd. 5, 1883, Heft 2.

12) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Vorträge. Heidelberg, 1886, p. 66.

- 13) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1887, p. 271-272.
  14) H. Ludwig, Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 2, 3. Abt., 1887-1892, 1. Buch: Seewalzen, p. 386-387, 416-418.
- 15) Frenzel, Beiträge zur vergleichenden Physiologie und Histologie der Verdauung I. Der Darmkanal der Echinodermen. Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt., 1892. p. 81-114.

16) O. Schmidt, Brehm's Tierleben, 3. Aufl., Bd. 10, p. 501-502, 518.

17) Frenzel, Beiträge zur vergleichenden Physiologie und Histologie der Verdauung I. Der Darmkanal der Echinodermen. Arch. Anat. Phys., Physiol. Abt., 1892, p. 82

18) A. B. Griffiths, Physiology of Invertebrata. London 1892, p. 84 (vergl. auch Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 15 und Proc. Roy. Soc. London, 44, p. 325).

19) Chapeaux, Sur la nutrition des Echinodermes. Bull. Acad. de Brux., année 63, Série 3. T. 26, 1893, p. 227-232.

20) Schiemenz, Mitteilungen des deutschen Seefischervereines, 12, 1896, p. 102 (cit. nach Ludwig und Hamann, s. u.).

- 21) Cuénot, L'appareil lacunaire et les absorbants intestinaux chez les étoiles de mer. Compt. rend., 122, 1896, p. 414-416.
- 22) Stone, American Naturalist, 31, 1897, p. 1035-1041.
- 23) H. Ludwig u. Hamann, Bronns Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 2, 1899,
- 3. Abt., II. Buch: Seesterne, p. 732-735.
  24) Hédon, Dictionnaire de Physiologie v. Richet. Article: "Digestion", Bd. 4, 1900,
- 25) O. Cohnheim, Versuche über Resorption, Verdauung und Stoffwechsel bei den Echinodermen. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 33, 1901, p. 11-54.

# V. Die Ernährung der Würmer.

1. Bau der Ernährungsorgane. Der Darmkanal der Würmer besteht aus einem Schlauche, der entweder in die Leibeshöhle, oder, wo keine solche ausgebildet ist, in das Körperparenchym eingebettet ist. Bei den im Chymus oder den Organsäften höherer Tiere lebenden Plattund Rundwürmern kann der ganze Verdauungsapparat fehlen. Ist ein Darmkanal vorhanden, so liegt der Mund meist ventral am vorderen Körperende, der After dorsal am rückwärtigen Ende. Der Darm ist entweder einfach oder segmentiert und mit Anhängen versehen und zerfällt in den muskulösen Schlund, den Magendarm und den kurzen Enddarm.

Die einfachsten Verhältnisse finden sich bei manchen Plattwürmern, Verdauungsworden wo man gewissermassen der primitiven, aus der Gastrula unmittelbar Plattwürmer hervorgegangenen Darmform begegnet, nämlich einem einfachen Blindsacke mit einer Oeffnung, die gleichzeitig als Mund und After dient. Dies ist bei manchen Trematoden und den rhabdocoelen Turbellarien der Fall [vergl. Gegenbauer 7)].

Bei den dendrocoelen Turbellarien finden sich kompliziertere Verhältnisse, insofern sich die Darmhöhle baumförmig verzweigt. Durch Verbindung der Aeste untereinander vermittelst eingeschalteter Queräste kann ein Maschenwerk entstehen, das die Säfte im Körper verteilt und demnach die Funktion eines Gefässsystems übernimmt.

Bei manchen Turbellarien (Strudelwürmern), namentlich der Gattung Convoluta, fehlt der Verdauungskanal gänzlich [Metschnikoff4), Ulianin, Solensky, Graff<sup>3</sup>), Hédon<sup>29</sup>)]. Diese Organismen sind daher auf intracelluläre Verdauung angewiesen. Die Nahrung tritt durch eine kleine Spalte an der Oberfläche ein und wird, ähnlich wie bei Infusorien in der vakuoleureichen Marksubstanz umhergetrieben, wobei das aus einer weichen Zellenmasse gebildete Innenparenchym die Stelle des Digestionsapparates vertritt. Wird eine Turbellarie zerrissen, so führen die einzelnen Stücke amöboide Bewegungen aus; die Turbellarien erscheinen auch in dieser Hinsicht den Protozoen nahegerückt [Graff3]].

Auch bei solchen Turbellarien, die einen ausgebildeten Digestionstrakt besitzen, kommt der bei sehr niedrig organisierten Tieren vorherrschende intracelluläre Verdauungsmodus vor, während bei den Anneliden und auch bei anderen Würmern den Zellen des Intestinalrohres die Fähigkeit der intracellulären Verdauung abhanden gekommen ist [Metschnikoff 4), Hédon 29)].

Bei den Trematoden (Saugwürmern) führt die oft mit einem Saugnapfe versehene Mundöffnung in einen muskulösen Schlundkopf. Der Darmkanal besteht, wie erwähnt, aus einem einfachen Blindsacke; oder aber ist dieser gabelförmig geteilt; die beiden Hälften können wiederum zahlreiche Aeste aussenden. Bei manchen parasitischen Trematoden fehlt der Darm gänzlich. Letzteres gilt auch für alle Cestoden (Bandwürmer).

Bei den sich der Klasse der Plattwürmer anreihenden Nemertinen (Schnurwürmern) ist der gerade verlaufende Darm kein Blindsack

mehr, mündet vielmehr in eine Afteröffnung aus.

Verdauungs organe der Rundwürmer Unter den zur Klasse der Nemathelminthen (Rundwürmer) gehörigen Würmern findet sich bei den Nematoden (Fadenwürmern) ein langgestreckter, mit Mund und After versehener Darmkanal. Die in einen dicken, muskulösen Schlundkopf sich fortsetzende Speiseröhre, die als Saugrohr dient, trägt zuweilen zahnartige Chitingebilde. Dem gestreckten Magendarme kann sich eine Ringmuskelschicht aussen anlagern. Dann folgt der Enddarm. Eine Afteröffnung schlt nur ausnahmsweise (Mermis). Dagegen mangelt bei den Vertretern der Ordnung der Akanthocephalen (Kratzer) Mund und Darm gänzlich.

Verdauungsorgane der Gliederwürmer

Bei der Klasse der Anneliden ist die Mundöffnung vielfach mit Kieferapparaten bewaffnet, die aus Chitinleisten zusammengesetzt sind. Entsprechend der Metamerenbildung, welche die ganze Körperanlage beherrscht, finden sich mehr oder minder deutliche Einschnürungen; oder aber der Darm buchtet sich in paarige Blindsäcke aus, die wiederum verzweigt und verästelt sein können [vergl. Gegenbauer?]. Das Endoderm der Darmwand erscheint vielfach zu drüsigen Gebilden differenziert, die in verschiedenen Teilen des Darmrohres ihren Sitz haben können. Die seitlichen Anhänge und Verzweigungen des Mitteldarms, wie sie z. B. bei Aphrodite vorkommen, nehmen gewissermassen die Stellung selbständiger drüsiger Apparate ein.

Bei manchen Chätopoden, so bei Lumbricus, ist die lange Speiseröhre mit eigentümlichen drüsigen Anhängen (Kalksäckchen) versehen. Bei den Gephyreen (Sternwürmern) ist der Darm länger als der Körper; er durchläuft in mehrfachen Windungen die Leibeshöhle und mündet in einen rückenständigen oder endständigen After aus. Bei den Hiru dineen (Blutegeln) ist der muskulöse Pharynx mit gezähnelten Kieferplatten bewaffnet (Kieferegel) oder mit einem vorstülpbaren Rüssel versehen (Rüsselegel). Der gerade verlaufende Magendarm besitzt seg-

mentierte Einschnürungen oder seitliche paarige Blindsäcke.

Bei den Vertretern der Klasse der Rotatorien (Rädertiere) ist der Schlundkopf mit einem Kieferapparat bewaffnet. Der Verdauungsapparat ist dadurch ausgezeichnet, dass zwei ansehnliche Drüsen im Be-

ginne des Magendarmes einmünden.

Funktion des Darmepithels Bezüglich der Funktion des Darmepithels wurde bereits erwähnt, dass sich bei manchen Turbellarien noch der Modus einer intracellulären Verdauung findet. Während Howes 19) einen solchen auch bei manchen Anneliden vermutete, haben nach Metschnikoff die Darmzellen der Gliederwürmer die Fähigkeit verloren, aufgenommene Nahrungspartikelchen innerhalb ihres Protoplasmas zu verdauen.

Bei Distomum hepatieum (Trematode) wurde beobachtet, dass die Gegenwart der aus Blut bestehenden Nahrung im Darme die Darmepithelzellen veranlasst, pseudopodionartige Fortsätze auszusenden, wodurch die Blutzellen aufgelöst und ihre Bestandteile der Resorption zu-

günglich gemacht werden [vergl. Braun 22)].

Bei den Capitelliden (Chätopoden) vermochte Eisig 23), auch wenn sie massenhaft unlösliche Farbstoffe, z. B. Indigo, verschluckt hatten, keine Spur davon in den Darmzellen nachzuweisen. Bedient man sich dagegen eines löslichen Farbstoffes, wie es z. B. das Karmin ist, so findet man denselben in zahlreichen Darmepithelzellen, und zwar entweder flüssig, in Bläschen enthalten, oder aber in Körnern, welche offenbar dadurch entstanden sind, dass das in gelöstem Zustande aufgenommene Karmin sich in fester Form abgeschieden hat.

Beim Regenwurme besitzt, nach Greenwood's 26) Angaben, der Darm abwärts vom Oesophagus keine deutlichen drüsigen Ausstülpungen. Sekretion und Absorption fällt dem Darmepithel zu. Die Sekretion wird durch granulierte Zellen besorgt, welche die Rolle einzelliger Drüsen spielen. Die Resorption dagegen ist die Aufgabe von zelligen Elementen, welche die Sekretionszellen umgeben. Die resorbierenden Zellen sind langgestreckt, nach aussen hin verzweigt; ihr dem Darmlumen zugekehrtes Ende ist verbreitert und trägt einen hyalinen Basalsaum, sowie auch Cilien. Bei der Verdauung von Fett erscheinen die Cilien durch einen gestreiften Rand ersetzt.

2. Verdauung. Die ersten exakteren Angaben über die bei der Verdauende Verdauungsthätigkeit der Würmer wirksamen Fermente scheinen von Enzyme und deren Bil-Léon Frédéricq 5) herzurühren. Der genannte Forscher erhielt derart, dungsstätte dass er zerhackte Regen würmer einige Stunden unter starkem Alkohol beliess und den lufttrockenen, nach Abgiessen des Alkohols erhaltenen Rückstand mit Wasser extrahierte, ein Ferment, das Eiweiss kräftig verdaute und bei alkalischer Reaktion eine stärkere Wirkung entfaltete, als bei saurer. Es handelt sich also um ein tryptisches Ferment. Die Angaben Frédéricq's wurden von Krukenberg 9, 12) bestätigt. Es ergab sich weiter, dass es auch durch Extraktion mit Salzsäure 0,2 % gelingt, ein eiweissverdauendes Ferment zu gewinnen.

Die Angaben über die im Verdauungskanal der Regenwürmer vor-Reaktion des herrschende Reaktion sind nicht ganz gleichlautend. Nach Frédéricq 5) bei Regenwäre sie meist schwach alkalisch\*), Krukenberg 2) fand den Anfangsteil des Verdauungstraktes, in Uebereinstimmung mit dem vorgenannten Forscher, vollkommen frei von Enzymen, ebenso auch den sogenannten Kaumagen, dem wohl in erster Linic eine motorische Bedeutung zu-Im Bereiche der ersten Leibessegmente zeigt der reichlich Schleim enthaltende Inhalt des Verdauungstraktes häufig saure Reaktion. Die eigentliche Verdauung scheint sich erst jenseits des ersten Viertels des Verdauungskanals abzuspielen; Krukenberg giebt an, dass diese bei alkalischer Reaktion stattfinde und den Charakter der tryptischen Verdauung trage, insofern es neben der Bildung von Albumosen und Peptonen auch zur Bildung eines Bromkörpers komme, d. h. eines

<sup>&#</sup>x27;) Kowalewsky <sup>21</sup>) injizierte in den Verdaungskanal der Hirudinee Clepsine complanata mit Hilfe einer Pravaz'schen Spritze eine Lackmuslösung. Es ergab sich, dass der Mitteldarm mit seinen Divertikeln sauer, der Enddarm alkalisch, die Cloake wieder sauer reagierte.

Chromogens, das sich bei Zusatz von Bromwasser in einen violetten Farbstoff umwandelt.

Partielle Verdauung ausserhalb

Etwas anders erscheinen die Verhältnisse im Lichte der schönen Untersuchungen von Charles Darwin 16). Die Hauptnahrung der omnides Körpers voren Regenwürmer besteht aus abgefallenen Blättern. Diese werden in die Wurmgänge hineingezogen und mit einem alkalisch reagierenden Sekret befeuchtet, das für die Pflanzen in hohem Grade schädlich und giftig ist, insofern es dieselben schnell entfärbt und abtötet Darwin beobachtete, dass, wenn die Spitze eines mit der wachsenden Pflanze noch im Zusammenhange gebliebenen Blattes in eine Wurmröhre hineingezogen worden war, das betreffende Stück braun wurde und abstarb, während der Rest der Pflanze frisch und grün blieb. Das Sekret der Regenwürmer vermag offenbar das Chlorophyll zu zerstören. Darwin bemerkte, dass auf Epheublättern, über die Regenwürmer hinweggekrochen waren und die sich zu zähe erwicsen hatten, um angenagt zu werden, der von den Würmern eingeschlagene Weg durch eine weissliche Linie markiert war. Das Sekret war durch die unverletzte Oberhaut hindurch in die darunterliegenden Zellen hineindiffundiert und hatte das Chlorophyll entfärbt und auch die Stärkekörner gelöst. Darwin überzeugte sich, dass Pankreas-Verdauungsflüssigkeit bei längerer Einwirkung Blätter in ähnlicher Weise zu verändern vermag und zog daraus den Schluss, dass das Speichelsekret der Regenwürmer ein tryptisches Ferment enthalte, das eine partielle Verdauung der Nahrung bereits vor ihrer Aufnahme in den Verdauungskanal ermöglicht. Der grosse englische Forscher hielt seine Wahrnehmungen für den ersten beobachteten Fall eines sich ausserhalb des Tierkörpers vollziehenden Verdauungsvorganges, insoweit derselbe einen Teil des sich normal vollziehenden Ernährungsvorganges eines Tieres bildet. Die Priorität einer solchen, vom allgemein biologischen Standpunkte interessanten Beobachtung dürfte aber Deslongchamps zukommen, der, wie im vorigen Kapitel erwähnt wurde, sich überzeugt hat, dass Scesterne grosse Muscheln, die sie unmöglich in ihre Verdauungsorgane aufnehmen könnten, in der Art bewältigen, dass sie die Weichteile zuerst durch ein aus ihrer Mundöffnung heraustropfendes Sekret verdauen und dann in gelöster Form aufsaugen.

uer Kalkdrüsen

Was nun weiters die Verdauungsvorgänge der Regenwürmer betrifft, werden die halbzerfallenen und mit Hülfe des Speichelsekretes macerierten Iumus- werden die halbzerfallenen und mit Hülfe des Speichelsekretes macerierten sauren durch Blätter in den Magendarm aufgenommen. Nun entstehen aber in zerfallenden Blättern eine Menge organischer Säuren, die unter der Be-Humussäuren zusammengefasst werden. solcher Säuren erfolgt auch innerhalb des Digestionstraktes. das Darmsekret als solches alkalisch ist, findet sich nach Darwin innerhalb des Verdauungsrohres, zum mindesten noch eine Strecke weit unterhalb des Magens, saure Reaktion; auch die Exkremente reagieren fast stets sauer. Eine der Hauptfunktionen der später näher zu besprechenden Kalkdrüsen soll darin bestehen, einen Teil der Huminsäuren zu neutralisieren. [Vergleiche auch Robinet 18] und Harrington 90].

Dem Gesagten zufolge scheint also beim Regenwurm, je nach der Art der aufgenommenen Nahrung und je nach der Intensität der Sekretionsthätigkeit der Kalkdrüsen, die Eiweissverdauung teils bei saurer, teils bei alkalischer Reaktion zu erfolgen und die Natur des Fermentes

einem Wechsel der Reaktionsverhältnisse entsprechend angepasst zu sein. Kürzlich behaupteten jedoch Willem und Minne 28), die Verdauung im Mitteldarme der Regenwürmer vollziehe sich leicht bei alkalischer,

schwer oder gar nicht bei saurer Reaktion.

In Bezug auf dus Vorkommen eiweissverdauender Enzyme bei anderen Würmern\*) betonte Krukenberg 11, 18) gegenüber den Angaben anderer Autoren, dass die Cöcalanhänge ("Leberblasen") der Leberblasen Aphroditen (Seeraupen) keine einfachen Aussackungen des Darmrohres seeraupen darstellen, die bestimmt sind, die resorbierende Fläche zu vergrössern. dass sie vielmehr die Bedeutung secernierender Drüsen besitzen. [Vergleiche auch Setti<sup>31</sup>) und Darboux \*\*) <sup>32</sup>).]

Krukenberg ging so vor, dass er bei Aphroditen den Darm durch einen langen an der Bauchseite verlaufenden Schnitt freilegte, die Cöcalanhänge, einen nach dem anderen, mit einer Pincette abklemmte, darmwärts von der Abklemmungsstelle abschnitt und ihren Inhalt entnahm.

Es gelang Krukenberg, sich auf diese Art in Triest im Laufe einiger Wochen 150 g der "Galle" von Aphrodite aculeata zu verschaffen. Es fand sich darin ein kräftig eiweissverdauendes Ferment, das sich bei neutraler und alkalischer Reaktion, sowie auch bei Gegenwart schwacher organischer Säuren wirksam erwies, durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure 0,2 % jedoch zerstört wurde.

Schliesslich wäre noch zu erwähnen, dass tryptische Fermente von Tryptische und kohle-

Frédérica 5) bei Nereis pelagica und bei der Hirudinee Haemopis hydratspalvorax, ferner von Krukenberg 9, 13) bei den Chätopoden Spirographis tende Enzyme

Spallanzanii und Arenicola piscatorum gefunden worden sind.
Ausser den eiweissverdauenden Enzymen wurden auch diastatische Fermente im Darminhalte von Würmern angetroffen. Darwin 15) wies darauf hin, dass Regenwürmer auch imstande sein müssten, Cellulose zu verdauen, denn ihre Hauptnahrung bestehe aus abgefallenen Blättern, und es sei bekannt, dass den Blättern kurz vor dem Abfallen nahezu alle anderen nahrhaften Substanzen abhanden kommen. Inzwischen ist es Biedermann gelungen, ein Cellulose lösendes Ferment im Verdauungstrakte der Schnecken nachzuweisen und seine Wirkungen zu analysieren. Es wäre also naheliegend, den Darminhalt von Würmern von den gleichen Gesichtspunkten aus zu untersuchen.

Mit Rücksicht auf ältere Angaben über das Auftreten der für die untersuchung auf Wirbeltiergalle charakteristischen Gallensäuren und Gallenfarbstoffedie Bestandim Darminhalt von Wirbellosen hat Frédéricg 5) bei Regenwürmern und wirbel-Krukenberg 11) bei Aphroditen nach Substanzen dieser Art vergebens tierzelle gesucht. Letzterer ging derart vor, dass er den in vorbeschriebener Art gewonnenen Inhalt der Cöcalanhänge zahlreicher Seeraupen eindampfte und den Rückstand mit Alkohol auskochte. Das nach Ab-

ausgebildeter Hämoglobinkrystalle.

\*\*) Während nach Darboux \*\*) niemals Nährstoffe in die Blindsäcke des Aphrodutendarmes eindringen sollen, giebt Setti\*\*) an, er habe darin Speissereste gefunden.

<sup>\*)</sup> Die Verdauung von Blut im Darmkanal der Blutegel geht, nach Stirling und Brito 15) äussert langsam von statten. Noch nach einem Monat nach der Aufnahme von Fischblut finden sich im Darmkanal sehr viele intakte rote Blutkörperchen und selbst nach 3 Monaten begegnet man einzelnen wohlerhaltenen Blutzellen. Dagegen werden solche in den Exkrementen der Blutegel stets vermisst. Häufig findet sich der Blutfarbstoff im Darmkanal der Hirudineen in Form schön

dampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Residuum wurde mit heissem Wasser extrahiert, die Lösung mit neutralem Bleiacetat gefällt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat nunmehr mit basischem Bleiacetat gefällt. Zur Untersuchung auf Glycocholsäure wurde der mit neutralem Bleiacetat erhaltene Niederschlag mit heissem Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei heiss abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand im Wasser gelöst und nach Pettenkofer mit konzentrierter Schwefelsäure und Zucker geprüft. Es entstand allerdings eine rote Färbung, doch vermisste Krukenberg den für einen positiven Ausfall der Pettenkofer'schen Reaktion charakteristischen Stich ins Blaue und er schloss daraus, dass, falls vielleicht doch eine der Glycocholsäure ähnliche Snbstanz vorhanden sei, diese jedenfalls nur in minimaler Menge auftreten könne.

Zur Untersuchung auf Taurocholsäure wurde der mit basischen Bleiacetat erhaltene Niederschlag mit Natriumkarbonat eingedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol extrahiert, der Rückstand der alkoholischen Lösung in Wasser gelöst und nach *Pettenkofer* geprüft. Das

Ergebnis war ganzlich negativ.

Kalkdrüsen der Regenwürmer

3. Kalkdrüsen der Regenwürmer. Die Kalkdrüsen bestehen aus drei Drüsenpaaren, die in den Verdauungskanal oberhalb des Magens einmünden. Ihre Grösse und reichliche Versorgung mit Blutgefässen deutet auf eine grosse biologische Bedeutung desselben hin. Wird eine solche Drüse, und zwar eine solche, die dem rückwärtigsten Paare angehört, angestochen und ausgedrückt, so tritt eine weisse pulpöse Masse aus. Diese besteht einerseits aus freien Zellen, andererseits aus feinen weissen Körnchen, die sich leicht unter Aufbrausen in Essigsäure lösen. Die Lösung giebt auf Zusatz von oxalsaurem Ammon einen Niederschlag; die Körnchen bestehen demnach aus kohlensaurem Kalk. Die beiden vorderen Drüsenpaare enthalten, statt vieler kleiner, nur einige wenige grössere Konkremente, oder auch nur ein einziges, das einen Durchmesser von 11/, mm erreichen kann. Wie sich diese Steinchen durch den Ausführungsgang der Drüse durchzwängen, ist rätselhaft, doch ist es sicher, dass sie in das Lumen des Verdauungsrohres gelangen; man findet sie im Magen, im Darm und in den Exkrementen der Würmer. Die Konkremente besitzen oft eine maulbeerförmige Gestalt und man sieht, dass ihnen hier und dort kalkführende Zellen anhaften. Offenhar hinterlassen diese Zellen bei ihrem Zerfalle den Kalk auf der Oberfläche des Konkrementes, das so an Grösse zunimmt [Claparède 1), Darwin 16)].

Was die Funktion der Kalkdrüsen betrifft, ist es nach Darwin  $^{16}$ ) wahrscheinlich, dass sie einerseits als Exkretionsorgane fungieren, andererseits jedoch auch der Verdauung dienstbar werden. Die Würmer verzehren, wie erwähnt, eine Menge abgefallener Blätter. Es ist bekannt, dass sich der Kalk in den Blättern bis zu dem Zeitpunkte, wo sie abfallen, anhäuft, nicht aber in Stamm und Wurzeln zurückresorbiert wird, wie dies für viele andere organische und anorganische Substanzen festgestellt ist (de Vries). Die Asche eines abgefallenen Akazienblattes enthält etwa  $72\,^{9}$ /<sub>0</sub> Kalk. Der Organismus der Würmer müsste also mit Kalk überhäuft werden, wenn er nicht über ein spezielles Mittel zur Ausscheidung desselben verfügen würde; die Kalkdrüsen sind

es eben, welche diesem exkretorischen Zwecke angepasst sind.

Darwin war jedoch, wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, der Ansicht, dass die zahlreichen Kalkkonkremente, welche von den Drüsen in den Darm geschwemmt werden, ausserdem dazu dienen, die in den zerfallenden Blättern entstehenden Humussäuren zu neutralisieren.

Claparède 1) war der Meinung, dass die grösseren Kalkkonkremente nach Art von Mühlsteinen bei der mechanischen Zerkleinerung der Nahrung eine wesentliche Rolle spielen. Nach Darwin wäre diese

Funktion jedoch ganz untergeordneter Art.

4. Nach Darwin's Forschungen kann es kaum bezweifelt werden, Bedeutung dass die Regenwürmer Erde verschlucken, nicht allein um auf diese RegenWeise Löcher zu graben, sondern auch um ihre Nahrung zu gewinnen. Wirmer für
die FruchtDie Ackererde enthält eine Menge lebender und toter tierischer und
barkeit des
Bodens pflanzlicher Organismen: Eier, Larven, Mikrokokken, Kryptogamensporen u. s. w. und vor allem auch Bestandteile höherer Pflanzen, und so erklärt sich die Thatsache, dass die Regenwürmer zum mindesten auf lange Perioden hinaus mit dieser Art von Ernährung auskommen können. Ein ähnlicher Ernährungsmodus findet sich auch bei manchen anderen Anneliden, so bei Arenicola marina, sowie auch, innerhalb des Tierkreises der Echinodermen, bei den Seewalzen.

Unfruchtbarer sandiger Untergrund kann durch die Verdauungsthätigkeit der Würmer in weitgehendem Masse dem Pflanzenwuchse nutzbar gemacht werden. Es geschieht dies dadureh, dass für die in die Tiefe dringenden Wurzeln neue Wege erschlossen und sogleich mit Humus belegt werden. Die Regenwürmer kommen bei feuchtem Wetter zur Nachtzeit an die Oberfläche und schaffen alles, was sie an vegetabilischem Material wegschleppen können, in die Röhren hinein. Die Pflanzenteile werden, nach vorausgegangener Maceration durch das Mundsekret, verzehrt. Betrachtet man Wurmröhren, die in sandigen Untergrund gegraben worden sind, so findet man darin eine Menge Exkrementhäufchen der Würmer. Die Massen derselben machen den Sand frucht-Victor Hensen<sup>2</sup>) setzte zwei Regenwürmer in ein mit Sand halb gefülltes Glasgefäss und bedeckte die Oberfläche mit einer Schicht abgefallener Blätter. Nach 1 1/2 Monaten war die Oberfläche des Sandes mit einer 1 cm hohen, aus Wurmexkrementen bestehenden Humusschicht bedeckt. "Es kann gewiss für den Gärtner nicht gleichgültig sein", sagt Hensen, "ob ein Tiergewicht von 100 Kilo pro Morgen bei seiner Arbeit mithilft oder nicht, noch dazu in einer Weise, die gar nicht nachgeahmt werden kann."

Regenwurmexkremente enthalten nach Gilbert 17) 0,35 % Stickstoff. Aus den Berechnungen Darwin's ergiebt sich, dass das von den Regenwürmern in manchen Gegenden im Laufe eines Jahres produzierte Stickstoffquantum doppelt so gross ist, als die Gesamtmenge des in gewöhn-

lichen englischem Wiesenboden enthaltenen Stickstoffes.

Die Regenwürmer haben also in der Erdgeschichte ohne Zweifel eine wichtige Rolle gespielt. In fast allen feuchten Gegenden sind sie ausserordentlich zahlreich. In vielen Teilen Englands passiert nach Darwin ein solches Gewicht von Erde ihre Eingeweide, dass man annehmen kann, die ganze oberflächliche Schicht der Ackererde wandere im Laufe weniger Jahre durch ihren Körper und werde darin mit den Sekreten des Darms gemischt. "Es ist eine merkwürdige Ueberlegung", sagt Darwin, "dass die ganze oberflächliche Schicht von Ackererde den Leib der Würmer bereits durchwandert hat und es im Laufe von einigen Jahren immer und immer wieder thun wird. Der Pflug ist eine der ältesten und wertvollsten menschlichen Erfindungen, aber lange bevor er existierte, wurde das Land durch die Regenwürmer gepflügt. Es ist zweifelhaft, ob es viele Tiere giebt, die eine so wichtige Rolle in der Erdgeschichte gespielt haben, wie diese niedrig organisierten Geschöpfe."

#### Litteratur.

- Claparède, Histologische Untersuchungen über den Regenwurm. Zeitschr. f. wissensch. Zool., 19, 1869, p. 603, 607.
- 2) Hensen, Die Thätigkeit des Regenwurms für die Fruchtbarkeit des Bodens. Zeitschr. f. wiss. Zool., 28, 1877, p. 354-364.

3) Graff, Kurze Berichte über fortgesetzte Turbellarienstudien. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 30, 1878, Suppl., p. 462-463.

4) Metschnikoff, Ueber die Verdauungsorgane einiger Süsswasserturbellarien. Zool. Anz., 1878, p. 389.

- 5) Frédéricq, Sur la digestion des albuminoides chez quelques invertébrés. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, II. Série, 46, 1878, p. 213—228. Arch. de Zool., 7, 1878, p. 391—400.
- 6) Veydovsky, Ueber die Eibildung und die Männchen von Bonellia viridis. Zeitschr. f. wiss. Zool., 30, 1878, p. 487-500.

7) Gegenbauer, Grundriss der vergleichenden Anatomie, 2. Aufl., 1878, p. 161-174.

- 8) Taschenberg, Weitere Beiträge zur Kenntnis ektoparasitischer mariner Trematoden. Sonderabdr. a. d. Festschrift d. naturw. Gesellschaft zu Halle, 1879 (cit. nach Krukenberg, Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., p. 60.)
- 9) Krukenberg, Weitere Studien über den Verdauungsvorgang bei Wirbellosen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 1. Abt., 1881, p. 60-61.
- Nachträge zu meinen vergleichend-physiol. Untersuchungen über den Verdauungsvorgang. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 58—71.

11) — Untersuchung bitterschmeckender Evertebratenlebern, resp. deren Sekrete, auf Gallensäuren. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., 1882, p. 175—179.

- Vergleichend-physiologische Beiträge zur Kenntnis der Verdauungsvorgänge. Untersuchungen des physiol. Inst. Heidelberg, 2, 1882, p. 37—40.
- Ueber die Enzymbildung in den Geweben und Gefässen der Evertebraten. Ibid.,
   p. 338—365.
- 14) Notizen zur Litteratur über die vergleichende Physiologie der Nutritionsprozesse.
   15) Stirling and Brito, On the digestion of blood by the common leech and on the for-
- 15) Stirling and Brito, On the digestion of blood by the common leech and on the formation of haemoglobin crystals. Journ. of Anat. and Physiol., 16, 1882, p. 446—457.
- 16) Darwin, The formation of vegetable mould through the action of worms. London, 1881. Uebersetzt von Carus, Stuttgart, 1882.
- 17) Gilbert, Stickstoffgehalt der Regenwurmexkremente. Sitzung der Royal Horticulture Society, London, 10. Jan., 1882. Referiert in Kosmos, 11, 1882, p. 49.
- 18) Robinet, Recherches physiologiques sur la sécretion des glandes de Morren du Lumbricus terrestris. Compt. rend., 97, 1883, p. 192—194.
- Howes, An Atlas of practical elementary Biology. London 1885, p. 49 (citiert nach Eisig, s. u.).
- 20) Krukenberg, Vergleichend physiologische Vorträge, 1886, p. 56, 65.

21) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 1887, 4. Ausl., p. 297, 301.

- 22) Braun, Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Vermes Ia, 1887, p. 677

  -680,
- 23) Eisig, Physiologisches über die Capitelliden. Fauna u. Flora des Golfes v. Neapel. XVI, Monographie, Berlin, R. Friediänder, 1887, p. 692—700.
- 24) Ölkers, Ueber das Vorkommen von Quecksilber in den Bandwürmern eines mit Quecksilber behandelten Syphilitikers. Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., 22, 1889. p. 3316—3317. Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 7, p. 209—211.

25) Lönnberg, Einige Experimente, Cestoden künstlich lebend zu erhalten. Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 11, 1892, p. 89-92.

- 26) Greenwood, On retractile cilia in the intestine of Lumbricus terrestris. Journ. of Phys., 13, 1892, p. 239-259.
- 27) Kowalewsky, Etudes biologiques sur quelques Hirudinés. Compt. rend., 122, 1896, p. 165-168.
- 28) Willem et Minne, Recherches sur la digestion et l'absorption intestinale chez le Lombric. Livre Jubilaire dédié à Charles van Bambeke, Bruxelles, 1899, p. 201-223 (cit. nach Zool. Jahresb. f. 1899, Vermes, p. 55).
- 29) Hédon, Dictionnaire de Physiologie par Richet. Article "Digestion", 4, 1900, p. 923. 30) N. R. Harrington, The calciferous glands of the Earthworm. Journ. Morph., Boston,
- 15, p. 105—168 (cit. Zool. Jahresber., 1900, Vermes, p. 53). 31) E. Setti, L'apparechio digerente dell' Aphrodite aculeata. Ricerche Labor. Anat. Roma,
- 7, p. 297—326 (cit. Zool. Jahresber., 1900, Vermes, p. 61).
  32) J. G. Darboux, Sur le rôle physiologique des Coecums intestinaux. Bull. Soc. Scientif. N. Nîmes, 27, p. 53-58 (cit. Zool. Jahresber., 1900, Vermes, p. 60).

### Anhang.

# Das Mundsekret der Blutegel.

Es ist eine allbekannte Thatsache, dass einerseits Blutungen nach Halsdrüsen Blutegelbissen sich oft nur schwer stillen lassen und dass andererseits Blutegel das von den Blutegeln aufgenommene Blut im Magendarmkanal derselben ungeronnen bleibt und auch, wenn es durch Anschneiden der Tiere entleert wird, nicht gerinnt.

Diese Beobachtungen wiesen auf das Vorhandensein eines gerinnungshemmenden Faktors hin. Als nun Haycraft 1) den Versuch machte, den Schlund und die Mundteile von Blutegeln fein zu zerhacken und mit verdünnter Kochsalzlösung zu extrahieren, gewann er eine Flüssigkeit, die, frisch entnommenem Kaninchenblute zugesetzt, dasselbe 24 Stunden lang flüssig erhielt.

Haycraft vermochte bei mikroskopischer Untersuchung weder im Saugnapfe noch im Schlundkopfe eigentliches Drüsengewebe zu entdecken und zog aus diesem Umstande den richtigen Schluss, dass das gerinnungshemmende Sekret von einzelligen Drüsen geliefert werde.

Eine sorgfältige Untersuchung Apáthy's 9) hat auch thatsächlich ergeben, dass das gerinnungshemmende Sekret von den sogenannten Halsdrüsen produziert wird. Diese von Botelli und Leuckart als Speicheldrüsen beschriebenen Gebilde sind einzellige Drüsen, deren Protoplasma von Körnchen durchsetzt ist und deren sekretive Thätigkeit vom Alter, von der Jahreszeit und auch von der Aktion des Saugens unabhängig zu sein scheint.

Zur Darstellung des wirksamen Prinzips empfahl Haycraft, Darstellung die Blutegel für einige Tage in absoluten Alkohol zu legen und dann wirksamen erst die abgetrennten Mundteile mit Wasser zu extrahieren. Man erhält Prinzips so eine klare, alkalisch reagierende Flüssigkeit, die eiweissarm und sehr wirksam ist. Ledoux 10) fällte diese Lösung überdies mit Alkohol, wusch den Niederschlag mit demselben Lösungsmittel und brachte ihn dann zur Trockne.

Das so erhaltene dunkelgefärbte Pulver, das "Hämophilin", ist geruch- und geschmacklos und enthält Stickstoff und Schwefel. Es ist

löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung ist fällbar durch Alkohol sowie durch Sättigung mit Ammonsulfat, nicht aber durch Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat Essigsäure bewirkte einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag, Salpetersäure eine beim Erwärmen verschwindende Fällung. Die Lösung giebt die Biuretreaktion und wird durch Tannin, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat und Bleiacetat gefällt. Das wirksame Prinzip ist schwer diffusibel und gehört entweder zur Kategorie der eiweissartigen Substanzen, oder ist doch wenigstens vorderhand von solchen nicht zu trennen. Den Fermenten, im Sinne der üblichen Definition derselben, kann es nicht zugezählt werden, da es durch Kochhitze nicht zerstört wird [Haycraft 1) Dickinson 4) Ledoux 5, 10, Kutznetzow 8].

Art der Wirkung auf das Blut Der Blutegelextrakt entfaltet seine gerinnungshemmende Wirkung sowohl wenn er dem cirkulierenden Blute durch intravenöse Injektion beigemengt wird, als auch in vitro; subkutane oder intraperitoneale Applikation hat keinen Effekt. Das wirksame Prinzip beeinflusst nicht das Fibrinogen, sondern anscheinend das Fibrinferment, auch soll es das fibrinoplastische Vermögen der Zellglobuline zerstören [Dickinson 4)]. Nach Ledoux 5,10) spielen die Kalksalze des Blutes bei dem Hemmungsvorgange keine wesentliche Rolle, während Kutznetzow 3) und Krilitschewsky 3) angeben, die Blutgerinnung werde durch Bindung der Kalksalze gehemmt, beziehungsweise dadurch, dass das Fibrinferment verhindert wird, sich mit dem Kalk zu verbinden. Nach Spiro und Ellinger 11) wird die Wirkung des Blutegelextraktes auf das cirkulierende Blut durch nachfolgende intravenöse Injektion verdünnter Salzsäure erheblich abgeschwächt.

Die Art, wie der Blutegelextrakt auf das Blut einwirkt, ist also noch ebensowenig endgültig aufgeklärt, wie die chemische Natur der wirksamen Substanz. "Man hat Grund, mit Alexander Schmidt auzunchmen", sagen Spiro und Ellinger 11), "dass die Geschwindigkeit, mit der die Gerinnung eintritt, unter anderem abhängig ist von der Anwesenheit gerinnungshemmender und befördernder Stoffe. Die Wirkung dieser Stoffe bezieht sich in erster Linie auf die Abspaltung des Fibrinferments vom Prothrombin, erstreckt sich aber vielleicht auch auf die Entstehung von Fibrinogen aus seinen Vorstufen und auf das fertige Ferment... Im Blutegelextrakt wird dem Blute ein Hemmungsstoff zugeführt, der, innerhalb einer gewissen Zeit ausgeschieden, vielleicht auch zum Teile im Organismus zerstört wird. Ist seine Hemmungswirkung abgeklungen,

so hinterlässt er keine Spuren seiner Anwesenheit mehr."

Der Blutegelextrakt ist wenig toxisch; kleine Dosen bewirken bei Hunden und Kaninchen keine charakteristischen Alterationen; nach sehr grossen Dosen beobachtet man allerdings starke Blutdrucksenkungen, eventuell auch eine vorübergehende Glykosurie [Ledoux 5]. Ein kleines Kaninchen vertrug die Injektion des Extraktes aus 12 Blutegeln [Haycraft 1]. Die Dauer der Blutwirkung steigert sich mit der Menge des angewandten Extraktes. So hinderte eine Extraktdosis von 1 Blutegel pro Kilo Tier bei einem Hunde die Blutgerinnung 1/2 Stunde lang, die doppelte Dosis 13/4 Stunden, die vierfache 3 Stunden, die zehnfache 6 Stunden lang [Ledoux 10]].

6 Stunden lang [Ledoux 10].

Ledoux 5) beobachtete, dass durch Blutegelextrakt ungerinnbar gemachtes Blut sehr lange Zeit der Fäulnis widersteht. Bosc und Dele-

zennes 1) fanden, dass dies nicht etwa an einer direkten antiseptischen Wirksamkeit der Extrakte liegt; es scheint vielmehr, dass die phagocytäre Thätigkeit der weissen Blutkörperchen, die auffallend lang ihre amöboiden Bewegungen bewahren, gesteigert ist, und dass vielleicht auch die sekretorische Thätigkeit der Leukocyten angeregt wird, derart, dass das baktericide Vermögen des Blutes zmimmt.

Anschliessend möge bemerkt werden, dass ähnliche blutgerinnungshemmende Substanzen auch bei anderen Tieren vorkommen, die, ehenso wie die Blutegel, darauf angewiesen sind, sich ihre Nahrung durch Aufsaugen von Wirbeltierblut aus Einstichen zu verschaffen. So fand Sabbatani 18), dass Extrakte aus Zecken (Ixodes ricinus) das Blut von Hunden sowohl in vivo als auch in vitro ungerinnbar machen.

Doch auch im Organismus von nicht blutsaugenden niederen Tieren finden sich ähnlich wirkende Substanzen anscheinend verbreitet. So erhielt Paderi 12) durch Extraktion von Weinbergschnecken eine Substanz, welche der Gerinnung des Hundeblutes entgegenwirkt; auch fanden Camus und Lequeux 14) ein ähnlich wirkendes Agens in Extrakten aus Regenwürmern.

#### Litteratur.

- J. B. Haycraft, Ueber die Einwirkung eines Schretes des offic. Blutegels auf die Gerinnbarkeit des Blutes. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakologie, 18, 1884, p. 209

  —218.
- Bohr, Ueber die Respiration nach Injektion von Pepton und Blutegelinfus. Centralbl. f. Physiol., 2, 1888, p. 261.
- Hankin, Leech extract does not destroy the bacteria killing activity of cell-globulin. Brit. med. Journ., 1890, 12. July.
- 4) W. L. Dickinson, Note on , leech-extract" and its action on blood (Physiol. Laboratory Cambridge). Journ. of Physiol., 11, 1890, p. 566—572.
- 5) A. Ledoux, Recherche comparative des substances suspendant la coagulation du sang. Bull. de l'Acad. Belg., 27, 1894, p. 954.
- 6) L. Krilitschewsky, Ueber die Einwirkung des Histons und des Blutegelextraktes auf die Blutgerinnung. Inaug.-Diss. St. Petersburg, 1896 (russisch, cit. n. Jahresber. f. Tierchemie, 1896, p. 123).
- 7) Bose u. Delezennes, Imputrescibilité du sang rendu incoagulable par l'extrait de sangsue.
   Compt. rend., 123, 1896, p. 465-467.
   8) Kutznetzow, Ueber den Einfluss des Sekretes des medizinischen Blutegels auf die Blut-
- 8) Kutznetzow, Ueber den Einfluss des Sekretes des medizinischen Blutegels auf die Blutgerinnung. Journ. der russ. Gesellsch. zur Erhaltung der Volksgesundheit. Petersburg, Nov. 1895 (cit. nach Hermann's Jahresber. f. 1895, p. 188).
- St. Apáthy, Die Halsdrüse von Hirudo medicinalis mit Rücksicht auf die Gewinnung des gerinnungshemmenden Sekretes. Biol. Centralbl., 1898, p. 218—229 (citiert n. Zool. Jahresber., 1897, Vermes, 53).
   A. Ledoux, Recherches comparatives sur les substances, qui suspendent la coagulation
- 10) A. Ledoux, Recherches comparatives sur les substances, qui suspendent la coagulation du sang. Arch. de Biol., 14, 1896, p. 63—104.
   11) K. Spiro u. A. Ellinger, Der Antagonismus gerinnungsbefördernder und gerinnungs-
- II) K. Spiro u. A. Ellinger, Der Antagonismus gerinnungsbefördernder und gerinnungshemmender Stoffe im Blute und die sogenannte Peptonimmunität. Zeitschrift f. physiol. Chemie, 23, 1897, p. 121—159.
- 12) C. Paderi, Influenza di qualche principio contenuto nel infuso glicerico di Helix pomatia sulla coagulazione del sangue. Boll. della Soc. med. chir. di Pavia 1898 (citiert Jahresber. f. Tierchemie, 29, p. 184—185).
- 13) Sabbatani, Ferment anticoagulant de l'Ixodes ricinus. Arch. ital. de Biologie, 31, 1899, p. 37-52.
- L. Camus u. P. Lequeux, Wirkung der wässerigen Extrakte von Regenwürmern auf die Koagulation des Blutes. Compt. rend. soc. biol., 52, p. 690—692 (citiert n. Jahresber. f. Tierchemie. 30, p. 143).

# VI. Die Ernährung der Mollusken.

### 1. Bau des Verdauungsapparates.

Bau der Verdauungsorgane

Der Verdauungsapparat der Mollusken besteht aus Ocsophagus, Magendarm und Enddarm. In der Umgebung des Magendarms findet sich meist eine sehr umfangreiche Leber. Der Mund ist bei der Mehrzahl der Mollusken mit einer Reibplatte (Radula) versehen; ein solcher Kauapparat wird nur bei den Lamellibranchiaten vermisst.

a) Bei den Lamellibranchiaten (Muscheltieren) führt die kurze Speiseröhre in einen kugeligen Magen. Der lange Darm, dem die Leber anliegt, verläuft in mehrfachen Windungen durch die Leibeshöhle, durchbohrt merkwürdigerweise den Herzbeutel und mündet am rückwärtigen

Leibesende aus [vergl. Claus 59)].

Krystallstiel d. Muscheltiere

Bei den Muscheltieren findet sich in einer blindsackförmigen Ausstülpung des Magens oder im Darmkanal vielfach ein sogenannter Krystallstiel. Es ist dies ein durchsichtiger Gallertstab, welcher das Lumen eines Darmblindsackes oder das Darmrohr selbst an manchen Stellen fast vollständig ausfüllt und meist als ein sich periodisch erneuerndes Ausscheidungsprodukt des Darmepithels aufgefasst wird. Aeltere Autoren versuchten die physiologische Bedeutung dieses Gebildes in der verschiedenartigsten Weise zu erklären; der Krystallstiel wurde für ein Agglomerat unverdauter Nahrungsreste, für ein Verschlussorgan des Leberausführungsganges, für einen Rührapparat, ja sogar für ein Schnellorgan des Fusses\*), sowie auch für ein Produkt der Urinsekretion \*\*) gehalten. Keine dieser Deutungen konnte einer schärferen Kritik Stand halten. Krukenberg 29) vertrat die Meinung, der Krystallstiel, der die Mitte des Darmrohres einnimmt, erfülle eine mechanische Aufgabe, insofern er die Speisemassen zwingt, das Verdauungsrohr in möglichst naher Berührung mit den Darmwänden zu passieren. "Während sonst in der Tierreihe einem gesteigerten Resorptionsbedürfnis durch Faltenbildungen, durch blindsackförmige Anhänge, durch rhythmische Kontraktionen der Darmmuskulatur oder auch durch eine Zunahme der Darmlänge entsprochen wird, gelangt der Organismus vieler Mollusken einfach dadurch zu demselben Resultate. dass ein clastischer Stempel aus toter Materie das Centrum des Darmrohres verschliesst und der Nahrung nur einen verzögerten Durchtritt an den peripheren Teilen gestattet." Später fand Hazay 41) bei Süsswassermuscheln, die er Ende Oktober oder im November untersuchte, in dem sogenannten Magen einen ausgebildeten Krystallstiel und er machte die Beobachtung, dass dieses Gebilde in den darauffolgenden Monaten allmählich an Grösse abnahm, um im Monat März gänzlich zu verschwinden. Hazuy zog daraus den Schluss, dass der Krystallstiel den für den Winterschlaf erforderlichen Vorrat an Eiweiss repräsentiere. Krukenberg 62), der diese Meinung acceptierte, ohne seine Auffassung

<sup>\*)</sup> Vergl. Bronn, Klassen und Ordnungen der Weichtiere, 1862 p. 418.

\*\*) Vulpian 18) fand wiederholt im Krystallstiel von Mytilus edulis oktaëdrische Krystalle von oxalsaurem Kalk. Er vermutete daher, dass die Bildung des Krystallstieles mit der Nierenfunktion in Zusammenhang stehe, um so mehr als er einige Male im Krystallstiel vereinzelte Harnsäurekrystalle gefunden zu haben meinte.

darum gänzlich fallen zu lassen, bemerkt hierzu, es sei im Tierreiche sonst kein Analogon dafür zu finden, dass Reservestoffe im Darmlumen

abgelagert werden.

Haseloff 68) schliesst sich der Meinung Hazay's an und hält den Krystallstiel für eine durch Transformation überschüssiger Nahrung entstandene Anhäufung von Reservematerial. Barrois 70) jedoch erhebt vom teleologischen Standpunkte aus gegen diese Auffassung den Einwand, dass auch solche Muscheln, die stets reichlich mit Nahrung versorgt sind und daher gar keine Veranlassung haben, einen Vorrat von Reservematerial aufzuspeichern, einen Krystallstiel besitzen. Alles spreche vielmehr dafür, dass es sich einfach um eine epitheliale Absonderung handle, deren ursprünglicher Zweck dahin gehen könnte, die Nahrungsmassen mit einer schlüpfrigen Hülle zu umgeben und so eine Verletzung des Darmes durch Fremdkörper zu verhindern. Auch F. E. Schulze schliesst sich der Ansicht Barrois' an und spricht sich dahin aus, dass der Krystallstiel weder zur mechanischen Verteilung der Nahrung im Sinne Krukenberg's geeignet, noch aber als Reservematerial aufzufassen sei.

Damit ist aber die Frage noch immer nicht erledigt. Coupin 98) erklärte jüngsthin, der Krystallstiel könne allerdings nicht als Reservestoff in Betracht kommen, denn dazu sei er viel zu gering an Masse; er sei vielmehr als eine Fermentanhäufung anzusehen: "On peut donc conclure que la tige cristalline des Acéphales est un suc digestif, une sorte de comprimé de diastases, contenant beaucoup d'amylase, le tout nové dans une matière muqueuse". — Der gleichen Auffassung hat auch kürzlich Mitra 102) Ausdruck gegeben: der aus einer eiweissartigen Substanz bestehende Krystallstiel sei ein Produkt der Leber; er werde in zähflüssigem Zustande secerniert und sein in den Magen hineinragendes Ende werde langsam gelöst, wobei das darin enthaltende Ferment frei werden soll.

Es wäre aber doch wohl ungezwungener, anzunehmen, der vielumstrittene Krystallstiel sei eine einfache epitheliale Absonderung, die naturgemäss vermöge ihrer kolloiden Beschaffenheit aus den Verdauungssäften stammende Fermente einschliessen muss, als zu der ganz unmotivierten Hypothese eines "komprimierten" Fermentes Zuflucht zu nehmen.

b) Was nun die Klasse der Gastropoden (Bauchfüsser) be-Verdauungstrifft, findet sich hier vielfach der Mund mit einem ausstülpbaren Gastero-Rüssel versehen. Die Mundhöhle ist mit starken Kauapparaten bewaffnet und nimmt die Ausführungsgänge zweier Speicheldrüsen auf. Die Radula trägt in Reihen angeordnete Zähne und Haken. Die Speiseröhre führt in den erweiterten Magen; dann folgt der lange in Windungen verlaufende Dünndarm. Der obere Teil des Eingeweidesackes wird von der sehr umfangreichen gelappten Leber eingenommen, die ihr Sekret in das Darmrohr ergiesst. Die Mehrzahl der Schnecken besitzt eine spiralig gewundene Schale; den Windungen derselben entsprechend erfahren die Eingeweide eine Drehung, wodurch die Lage der Organe eine asymmetrische wird.

Bei den zu dieser Klasse zählenden Acoliden nimmt die Leber die Gestalt von Blindschläuchen an, die vom Mitteldarm ausgehen und mit Verästelungen in die Rückencirren eindringen. Diese Modifikation der

Leber dient in evidenter Weise einer Vergrösserung der Darmoberfläche; der eigentliche Darm erscheint dementsprechend verkürzt [vergl. Gegenbauer 25)].

Verdauungsapparat der Cephalopoden

c) Bei den Cephalopoden (Kopffüsseren) liegt die von einer Art Lippe umgebene Mundöffnung im Centrum der mit Saugfüssen versehenen Arme. Die kräftigen, hornigen, aus einem Ober- und Unterkiefer bestehenden Kauapparate sind in Gestalt eines Papageienschnabels ineinandergefügt. Unterhalb derselben findet sich der muskulöse, mit einer Radula versehene Schlundkopf. Der lange Oesophagus erscheint zuweilen vor dem Eintritt in den Magen erweitert und nimmt die Ausführungsgänge von 2 Speicheldrüsenpaaren auf. Der kugelige Magen besitzt muskulöse Wandungen und ist an seiner Innenfläche mit Zotten und Leisten versehen. Die Ausführungsgänge der grossen Leber münden in einen Blindsack, der sich an der Üebergangsstelle zwischen Magen und Darm findet. Als Pankreas werden den Gallengängen aufsitzende drüsige Gebilde bezeichnet, welche die sie überziehende rückwärtige Nierenwand ausbuchten. Der Darm verläuft mit nur wenigen Windungen durch die Leibeshöhle und mündet in die Mantelhöhle aus. Kurz vor dem After öffnet sich der Tintenbeutel mit einem langen Ausführungsgange.

Die Nahrung Mollusken

Was die Wahl der Nahrung betrifft, begegnet man im Bereiche des Tierkreises der Mollusken den grössten Verschiedenheiten. Nahrung der Muscheltiere besteht in der Regel aus kleinen, im Wasser suspendierten Partikelchen, die mit Hülfe der Bewegungen von Wimperhaaren in den Mund gelangen, aus Algen und organischen Zerfallsprodukten aller Art\*). Als eine Ausnahme erscheint Teredo navalis, der sogenannte Schiffsbohrwurm, dessen Gedärme meist von Holzfasern erfüllt angetroffen werden. Die Gastropoden sind teils Fleisch-, teils Pflanzenfresser. Die Nahrung der schwerfälligen marinen Opisthobranchier, die nicht imstande sind, leicht bewegliche Tiere zu verfolgen, besteht aus dem Laiche anderer Seetiere, aus Korallen und Hydromedusen u. dergl., zum Teile aber auch aus Algen und Tang. Vorderkiemer suchen teils vegetabilische, teils animalische Nahrung. Einzelne, wie Strombus, verschlingen, ähnlich wie die Holothurien, grosse Mengen Sand, der strotzend ihren Darm füllt, um sich die beigemengten organischen Partikelchen nutzbar zu machen. Von der Nahrung der Lungenschnecken soll später ausführlich die Rede sein. Manche Gastropoden bohren Schaltiere an, um durch das kleine, die Schale durchsetzende Loch hindurch ihre Beute auszusaugen.

Die Cephalopoden sind durch ihre Beweglichkeit, ihre mit Saugnäpfen versehenen Arme und ihren mächtigen Kieferapparat als Raub-

tiere charakterisiert.

### 2. Die Verdauung der Kohlehydrate.

Claude der Leber

a) Bei Erörterung der Kohlehydratverdauung bei den Mollusken Bernards Beobach muss man auf Untersuchungen des grossen französischen Physiologen tungen über Claude Bernard 1) zurückgreifen. Dieser fand Zucker in der Leber sekreuon verdauender Schnecken (Limax flavus) und beobachtete, dass der Hunger

<sup>\*)</sup> Vergl. Bronn, Klassen und Ordnungen der Weichtiere, 1862, p. 417.

das Kohlehydrat in diesem Organe schnell zum Verschwinden bringe. Im Magen der Schnecken fand Bernard eine schwach saure, oft zuckerhaltige Flüssigkeit; der letztere Umstand fiel ihm auf, da die betreffenden Schnecken nur tierische Nahrung genossen hatten, und so ging er der Frage weiter nach, was es denn mit dem Zucker im Mageninhalte für eine Bewandtnis habe.

Nach Claude Bernard's Angaben findet sich im Magendarm von Schnecken, die lange Zeit gehungert haben, eine dunkelbraune, zuckerfreie "Galle". Werden nunmehr Nährstoffe verfüttert, so kommt es zur Sekretion einer sauren Flüssigkeit, die aber zunächst noch keinen Zucker enthält; sobald jedoch die Nahrung aus dem Magen in den Darm übertritt, fliesst angeblich aus dem Ausführungsgange der Leber ein farbloser, zuckerhaltiger Saft. Nach Massgabe, als die Verdauung fortschreitet, wird die Sekretion dieser zuckerhaltigen Flüssigkeit reichlicher, derart, dass der Magen schliesslich davon prall gefüllt erscheint. Der Saft kann sich nun in die Leber zurückstauen, die dann eine sehr auffällige Vergrösserung erfährt. Allmählich erfolgt dann die Resorption der Flüssigkeit; der Füllungsgrad des Magens und der Leber nimmt infolgedessen ab. Ist endlich die Absorption des farblosen Zuckersaftes nahezu beendigt, so setzt alsbald eine zweite Form von Lebersekretion ein. Der Saft wird immer zuckerärmer und farbstoffreicher und schliesslich wird wieder zuckerfreie "Galle" secerniert. Nach der Auffassung Claude Bernard's würde also der Zuckergehalt im Magen der untersuchten Schnecken nicht von der aufgenommenen Nahrung herrühren, sondern von einem zuckerhaltigen Sekret, dass die Leber in den Darm ergiesst.

Soweit die Angaben des französischen Physiologen, auf die wir noch zurückkommen werden. Einige spätere Untersucher vermochten diese Wahrnehmungen nicht zu bestätigen und äusserten die Ansicht, Claude Bernard sei nicht nur in der Deutung dieser Erscheinungsreihe fehlgegangen, sondern sei durch vorgefasste Meinungen auch zu ganz falschen Beobachtungen verführt worden. Bemerkenswerterweise haben aber gerade die neuesten und sorgfältigsten Beobachtungen auf diesem Gebiete, diejenigen von W. Biedermann, einigen der Wahrnehmungen Cl. Bernard's wieder zu Ehren verholfen, wenn auch die Deutung der-

selben keine zutreffende war.

b) Kohlehydrate in der Molluskenleber. Von der Vorstellung zucker-Claude Bernard's\*) ausgehend, dass die Molluskenleber eine zuckerbe- gehalt der reitende Drüse sei, musste man erwarten, dass sich in derselben ein ansehnlicher Zuckergehalt nachweisen lasse. Nach P. Bert's 14) Angaben soll die Sepienleber thatsächlich viel Zucker enthalten. Dagegen suchte Carl Voit<sup>11</sup>) bei Perlmuscheln und Jousset de Bellesme<sup>82</sup>), sowie auch Bourquelot<sup>49</sup>) bei Cephalopoden vergeblich nach einem Leberzucker, derart, dass Zweifel an einer Beziehung dieser grossen Drüse zum Kohlehydratstoffwechsel rege wurden.

Indes lag die Vorstellung doch nahe, dass die Leber ein kom- Ulycogen plexes Kohlehydrat, nach Art des Glykogens, in ihrem Gewebe aufzu-

<sup>\*)</sup> Cl. Bernard fand Zucker in den Lebern von Limnaea und Limax, sowie auch von Muscheln (Ostraea, Mytilus, Unio, Anodonta).

speichern und etwa mit Hilfe eines diastatischen Fermentes nach Bedarf in Zucker verwandeln könne, um es der Cirkulation einzuverleiben.

Bizio 42) nahm für sich das Verdienst in Anspruch, zuerst das Vorkommen von Glykogen bei wirbellosen Tieren beobachtet zu haben\*). Da das in den Organen niederer Tiere vorhandene Glykogen ausserordentlich leicht der milchsauren Gärung anheimfällt, bemühte sich Bizio, die Menge der entstandenen Milchsäure zu einem Rückschlusse auf die Menge des vorhandenen Glykogens zu verwerten. Wir werden später noch Gelegenheit haben, auf diese Untersuchungen zurückzukommen.

Krukenberg<sup>35</sup>) untersuchte die Leber frisch eingesammelter Lungenschnecken (Helix pomatia, Arion ater) auf Glykogen. Aus den angesäuerten, wässerigen Extrakten wurden die Eiweisskörper nach der von Brücke angegebenen Methode mit Kaliumquecksilberjodid gefällt und das Glykogen in den Filtraten durch seine Fällbarkeit mit Alkohol, sein Verhalten gegen Jod, sowie auch durch Ueberführung in Zucker mit Hilfe von diastatischem Ferment nachgewiesen. Nach Krukenberg verschwindet das Glykogen ausserordentlieh schnell aus den Geweben der Mollusken. Hunger in der Dauer von 1—2 Tagen wäre ausreichend, um eine völlige Umwandlung des Leberglykogens in Zucker zu veranlassen; diese vollziehe sich mit Hilfe eines diastatischen Fermentes, das in der Molluskenleber nie vermisst werde. Bereits vor Krukenberg hatte Léon Frédéricq<sup>22</sup>) das Vorkommen eines diastatischen Fermentes in der Schneckenleber nachgewiesen.

Die Genauigkeit der Angaben Krukenberg's hinsichtlich der Schnelligkeit, mit der das Glykogen aus den Geweben verschwindet, erscheint angesichts der Thatsache, dass Hammarsten bei Weinbergschnecken, die im März aus dem Winterschlafe geweckt worden waren, noch immer 0,429 % Glykogen in der Leber fand, nicht über jeden Zweifel erhaben. Barfurth 55) fand allerdings bei Schnecken, die ihren Winterschlaf vollendet hatten, kein Leberglykogen mehr; er erklärt dies aus dem Umstande, dass seine Versuchstiere wärmer gehalten worden waren, als diejenigen Hammarsten's. Auch Yung 63) giebt an, dass 4—5 Wochen nach Beginn des Winterschlafes das Glykogen aus der Leber verschwunden sei. Zur Sommerszeit genügt nach den übereinstimmenden Angaben von Barfurth 55) und Yung 63) eine Hungerperiode von 2—3 Wochen, um das Glykogen zum Verschwinden zu bringen.

Barfurth<sup>55</sup>) stellte ferner durch sorgfältig ausgeführte Versuchsreihen fest, innerhalb welcher Zeit nach der ersten Nahrungsaufnahme das Glykogen in der Leber ausgehungerter Schnecken wieder zum Vorschein komme. Es ergab sich, dass dies bereits nach 9—10 Stunden zu geschehen pflegt. Bemerkenswerterweise sind es immer die Bindegewebszellen, die zuerst das Glykogen beherbergen. Beim Hunger sind es wiederum diese Zellen, die ihren Glykogengehalt am längsten behalten, nachdem die Epithelzellen ihr Kohlehydrat schon viel früher eingebüsst haben.

Zum Zwecke der exakten Beantwortung der Frage, ob die Gastropodenleber hinsichtlich ihrer Glykogenfunktion der Wirbeltierleber an die Seite zu setzen sei und thatsächlich in Bezug auf ihren Glykogengehalt

<sup>\*)</sup> In Wirklichkeit dürfte diese Priorität wohl Claude Bernard zukommen.

anderen Organen gegenüber eine bevorzugte Stellung einnehme, führte

Barfurth eine Reihe quantitativer Bestimmungen aus.

Das von ihm angewandte Verfahren war derart, dass die ganz Quantitative frischen Organe sogleich in siedendes Wasser geworfen wurden, um eine Veränderung des Glykogens durch die darin enthaltenen Fermente zu Nach der Extraktion mit Wasser wurde noch mit verdünnter Kalilauge ausgezogen. Die Extrakte wurden nach Brücke durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid von Eiweisskörpern befreit und die Filtrate sodann mit Alkohol gefällt. Der Glykogenniederschlag wurde durch neuerliches Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, auf gewogenen Filtern gesammelt und erst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet.

Barfurth fand so in den Lebern verschiedener Schneckenarten einen Glykogengehalt von 3,4-6,4%. Zieht man die gesamte im Körper enthaltene Glykogenmenge in Betracht, so ergiebt es sich, dass, selbst im ungünstigsten Falle noch mehr als ein Drittel davon auf die Leber entfällt. Man ist sonach in der That berechtigt, der Gastro-

podenleber eine "Glykogenfunktion" zuzuschreiben.

Wie sehr der Glykogengehalt der Leber von der Ernährungsweise abhängig ist, ergiebt sich aus dem Umstande, dass Hammarsten bei frisch eingesammelten Exemplaren von Helix pomatia, die er im Herbste untersuchte, für das Leberglykogen weit niedere Werte (1,72-1.75%) fand, als Barfurth bei seinen mit Brot gefütterten Versuchstieren. Zu noch viel geringeren Werten (0,3-0,4%) gelangte M. Levy (4) unter

Anwendung des Brücke'schen Verfahrens.

Einer anderen Methode\*) der quantitativen Gewichtsbestimmung des Glykogens bediente sich E. Yung 63): Er extrahierte die Weichtheile der Schnecken mit kochendem Wasser, das durch Zusatz von Natronlauge alkalisch gemacht worden war. Die Extraktionsflüssigkeit wurde nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Zinkacetat gefällt, das Filtrat mit Eisenchlorid versetzt und das Glykogen durch Zusatz von Natronlauge als Verbindung mit Eisenoxyd niedergeschlagen, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser von 80° durch Weinsäure zersetzt, die Lösung nach Zusatz von Salzsäure in Alkohol eingegossen, wobei das Glykogen in weissen Flocken ausfiel. Yung fa den Weichteilen von Helix pomatia etwa  $0.5^{\circ}/_{0}$  Glykogen. Yung fand so in statierte ferner, dass die Menge des Leberglykogens bei stärkereicher Nahrung zunimmt, bei Eiweissnahrung dagegen sich vermindert.

c) Es ergiebt sich nun weiters die Frage, ob man berechtigt ist, Vorkommen anzunehmen, dass das Glykogen die einzige Form sei, in der Kohle-kolloider hydrate in der Molluskenleber aufgestapelt werden, um als Reservestoffe hydrate in zu dienen.

kenleher

Landwehr 48) stellte die Behauptung auf, das Glykogen der Weinbergschnecke (Helix pomatia) werde durch Jod nicht gefärbt. In Uebereinstimmung mit dieser Angabe schienen Beobachtungen von Frenzel 65) zu stehen, der sich vergebens bemühte in den Lebern verschiedener Mollusken (Limnaeus, Paludina, Cerithium, Aplysia, Octopus, Sepia) Glykogen auf

<sup>\*)</sup> Dieses Verfahren ist im wesentlichen dasjenige von Landwehr (Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 8, 1884, p. 165).

mikrochemischem Wege mit Hilfe von Jodtinktur oder Jodkaliumlösung nachzuweisen.

Frenzel versuchte ferner vergebens, Glykogen aus den Lebern mehrerer grosser Aplysien darzustellen. Die Organe wurden, um etwaige Zersetzungen des Glykogens hintanzuhalten, in ganz frischem Zustande in kochendes, essigsäurehaltiges Wasser geworfen. Das nach halbstündigem Kochen erhaltene Filtrat gab ebensowenig eine Jodreaktion, wie der durch Fällung der wässerigen Extraktionsflüssigkeit mit Alkohol erhaltene Niederschlag. Auch das Brücke'sche Verfahren ergab ein negatives Resultat, desgleichen der Versuch, aus einer grossen Anzahl von Lebern der Lungenschnecke Arion nach der Methode Landwehr's (s. o.) Glykogen darzustellen. "Es ist mir in keinem einzigen Falle sicher gelungen, einen Glykogengehalt der Drüse nachzuweisen, und ich muss endlich ganz entschieden bezweifeln, dass sich überhaupt echtes Glykogen als normaler und integrierender Bestandteil in der Mitteldarmdrüse der Mollusken vorfinde."

Es kann nun, nach den Untersuchungen von Krukenberg 35), Barfurth 55), Yung 63), Biedermann und Moritz 89) gar keinem Zweifel unterliegen, dass Frenzel mit dieser Behauptung weit über das Ziel hinausgeschossen habe und dass auch die vorerwähnte Angabe Landwehr's auf einem Irrtum beruhte; das Vorkommen von Glykogen ist zum mindesten, was die Lebern der Pulmonaten betrifft, als erwiesen anzusehen. Nach den Angaben Barfurth's gelingt es ohne weiteres, das Glykogen auf mikrochemischem Wege in der Schneckenleber zu erkennen. In den Schnitten macht sich nach Zusatz von Jodglycerin, Lugol'scher Lösung oder Jodgummi sogleich die braunrote Färbung des Jodglykogens bemerkbar. Werden solche Präparate vorher einen Tag lang mit Wasser oder 4—6 Tage mit Glycerin extrahiert, so geben die Schnitte auf Zusatz der Jodlösung keine Färbung mehr, wohl aber färbt sich die Flüssigkeit, mit der dieselben behandelt worden waren.

Es liegt also gar kein Grund vor, an dem Vorkommen von Glykogen in der Leber von Lungenschnecken zu zweifeln. Dabei ist unter "Glykogen" ein durch Alkohol fällbares, in Wasser lösliches komplexes Kohlehydrat verstanden, das durch diastatisches Ferment in Zucker übergeführt werden kann, nach den beschriebenen Methoden (Brücke, Landwehr etc.) darstellbar ist und sich mit Jod in der charakteristischen Weise färbt. — Die rein chemische Frage, ob nicht vielleicht dasjenige, was wir als "Glykogen" definieren, ein Sammelbegriff sei und ob nicht etwa zahlreiche isomere Glykogene existieren, liegt ausserhalb des Rahmens dieser Betrachtungen.

Max Levy 14) erhielt aus Lebern von Helix pomatia nach dem Brücke'schen Verfahren ein Glykogen, das eine erheblich geringere specifische Drehung aufwies als Kaninchenglykogen. Er erklärte diese Abweichung aus einer Beimengung von Sinistrin. Es ist dies ein gummiähnliches, linksdrehendes Kohlehydrat, das von Hammarsten 60) aus der Eiweissdrüse von Helix pomatia erhalten worden war. Die zur Stütze dieser Behauptung angeführte Thatsache, dass nach Verzuckerung des Glykogens mit Speichel und Beseitigung des Zuckers durch Kupferlösung noch ein Kohlehydrat in Lösung bleibe, ist um so weniger beweisend, als eine Linksdrehung dieses Kohlehydrats thatsächlich gar

nicht nachgewiesen werden konnte. Diese Angabe entbehrt also jeder

exakten Begründung.

Weit mehr Interesse verdient eine neuerdings erschienene, die Kohlehydratverdauung der Aplysien (Seehasen) betreffende Untersuchung von Röhmann 88). Diese leben vorwiegend von grünen Pflanzenteilen, und zwar fand sich bei den im Golf von Neapel gefangenen Tieren der Darm prall mit der Alge Ulva lactuca gefüllt. Diese letztere enthält neben Stärke ein in Wasser lösliches Pentosan. Bei Untersuchung der Mitteldarmdrüse der Aplysien vermochte Röhmann Glykogen niemals auch nur in Spuren nachzuweisen; die negativen Befunde, die Frenzel 65) bei der gleichen Tiergattung erhalten hatte, erscheinen sonach bestätigt. Dagegen fand sich in der Drüse ein linksdrehendes, nicht reduzierendes Kohlehydrat. Dieses färbte sich nicht mit Jod, gab die Salzsäure-Phloroglucin-Reaktion in der für Pentosen charakteristischen Weise und lieferte beim Zerkochen mit Säuren reduzierende, nicht gärungsfähige, in Osazone überführbare Produkte. Röhmann nimmt an, dass es sich um ein der Nuhrung entstammendes Pentosan handle. Dagegen fand Bottazzi 199) beim Vergleiche desselben mit dem Pentosan aus Ulva lactuca, dass es mit diesem Kohlehydrate nicht identisch sei. Doch dürfte es jedenfalls mit diesem in Zusammenhang stehen.

Angesichts der grossen biologischen Wichtigkeit der Glykogenfrage wäre eine weitere vergleichend-physiologische Bearbeitung derselben So könnten z. B. die Lebern der grossen Cephalopoden, vorausgesetzt, dass sie überhaupt Glykogen enthalten, ein geeignetes Material zur exakten chemischen Untersuchung der Frage bieten, ob das Molluskenglykogen mit dem Wirbeltierglykogen identisch sei oder nicht.

d) Amylolytische Fermente. Bereits Cl. Bernard 10) hatte festgestellt, dass der saure Darmsaft von Loligo, Limax und Ostraca imstande Fermente sei, Stärke und Fett zu spalten. Die Gegenwart eines diastatischen Fermentes wurde von Léon Frédéricq 22, 28, 24) in Bezug auf die Leber von Arion und Octopus nachgewiesen. Krukenberg 27) fand die Leber von Helix pomatia sowie auch diejenige von Cephalopoden stets reich an Diastase. während dieses Ferment in den Lebern verschiedener Meeresschnecken in sehr wechselnder Menge aufzutreten schien. Jousset de Bellesme 32, 33) leugnete, dass die fleischfressenden Cephalopoden imstande seien, Stärke in Zucker zu verwandeln. Bourquelot 45, 46) fixierte verdauende Octopoden, legte die Leberausführungsgänge frei und unterband dieselben; sie füllten sich im Laufe weniger Minuten prall an. Die durch Anschneiden daraus gewonnene Flüssigkeit vermochte Stärkekleister schnell zu verzuckern, wobei Dextrine und Maltose auftraten. Eine weitere spaltende Wirkung gegenüber der Maltose konnte ebensowenig konstatiert werden wie gegenüber Rohrzucker oder Inulin; die Maltose schien vielmehr als solche resorbiert zu werden. Nach Yung 68) wirkt sowohl der Magensaft als auch der Leberauszug der Weinbergschnecke kräftig saccharifizierend auf Stärke. *Griffiths*<sup>61, 64</sup>) fund diastatisches Ferment in den Lebern von Sepia und Patella. Schliesslich stellten Biedermann und Moritz 83) fest, dass der Magensaft von Schnecken, die längere Zeit gehungert hatten, fast immer zuckerfrei ist, jedoch ein energisch stärkespaltendes Ferment enthält und auch befähigt ist, Rohrzucker in einen reduzierenden Zucker umzuwandeln.

Celluloselösendes Ferment e) Cytase. Die umfassenden Untersuchungen von W. Biedermann stund seines Schülers Moritz führten zu der wichtigen Entdeckung, dass das Lebersekret gewisser Mollusken ein celluloselösendes Ferment enthält.

Werden dünne Schnitte durch das stärkeführende Endosperm eines Weizenkorns der Wirkung des Lebersekretes einer Weinbergschnecke ausgesetzt, so fällt die rasche Lösung der Zellmembranen auf, welche stets erfolgt, bevor die eingeschlossenen Stärkekörner noch merklich angegriffen worden sind. Noch überraschender ist, nach den Angaben der genannten Forscher, die Energie, mit der der Schneckenmagensaft auf die mächtig verdickten Zellwände des Dattelendosperms, auf die ausserordentlich widerstandsfähigen Reservecellulosen der Steinnüsse, Lupinensamen und Kaffeebohnen einwirkt oder auch die Verdickungsschichten des Tropaeolum-Endosperms löst. Auffallenderweise erwiesen sich Baumwollfasern und Papier als völlig resistent gegenüber der Fermentwirkung, ein deutlicher Beweis dafür, dass wesentliche chemische Unterschiede zwischen der Wandsubstanz der Pflanzenzellen und "künstlich gereinigter Cellulose" bestehen müssen.

Die Energie der Cytasewirkung nimmt sowohl mit sinkender Temperatur als auch mit steigender Verdünnung erheblich ab und wird weder durch schwache Säuren noch durch verdünnte Alkalien aufgehoben.

Entgegen der Angabe Krukenberg's 27, "das künstliche Leberextrakt der Mollusken sei vollkommen identisch mit der Galle und dem sogenannten Magensaft", fanden Biedermann und Moritz die Extrakte der Leber selbst fast vollkommen unwirksam; die Bildung der Cytase scheint also erst im Augenblicke der Absonderung zu erfolgen.

Biedermann und sein Schüler begnügten sich nicht damit, die Thatsache der fermentativen Cellulosespaltung konstatiert zu haben; sie stellten vielmehr auch die Natur der Spaltungsprodukte fest. Die Rübencellulose lieferte bei ihrer Zersetzung durch die Cytase Hexosen und Pentosen; die Dattelkerncellulose gab Mannose (identifiziert als Hydrazon), jedoch keine Pentosen; die Hemicellulose der Weizenkleie lieferte reichlich Pentosen; die Reservecellulose der Kaffeebohnen wiederum zerfiel in Mannose und Galaktose (identifiziert durch Ueberführung in Schleimsäure). Es ergab sich schliesslich, dass die verschiedenen Cellulosen und Hemicellulosen durch die Einwirkung des Enzyms in dieselben Bruchstücke zerfallen, die bei der hydrolytischen Spaltung durch kochende verdünnte Mineralsäuren entstehen.

Auch im Lebersekrete des Flusskrebses fand sich, nebenbei bemerkt, ein celluloselösendes Enzym. Diese Thatsache schien, in Anbetracht der vorwiegend tierischen Nahrung des Flusskrebses, zunächst überraschend. Weitere Nachforschungen ergaben jedoch, dass der Krebs bei Mangel an tierischer Nahrung auch mit Wasserpflanzen vorlieb nimmt.

Die Angaben von Biedermann und Moritz wurden in allerjüngster

Zeit durch E. Müller 101) bestätigt.

Die Erforschung der bei der Celluloseverdauung niederer Tiere sich abspielenden Vorgänge ist um so erfreulicher, als die Veränderungen, welche die Cellulose im Darmkanale höherer Tiere erfährt, nichts weniger als aufgeklärt sind und insbesondere die Ansichten über die Rolle, welche dabei einerseits den Darmbakterien, andererseits aber den Enzymen zufällt, zur Zeit noch weit auseinandergehen.

f) Die Rolle der Leber bei der Resorption der Kohlehydrate. Die Leber Bis vor kurzem war die Vorstellung allgemein verbreitet, dass die sorptions-Aufgabe der "Leber" niederer Tiere bei dem Verdauungsvorgange sich im wesentlichen darauf beschränke, die für die Spaltung der Nährstoffe nötigen Enzyme zu liefern, während sich die Resorption ausschliesslich im Darme vollziehen sollte. Die ausgezeichneten Untersuchungen von Biedermann und Moritz 89) haben eine vollständige Umwälzung der Anschauungen hinsichtlich der physiologischen Bedeutung der Molluskenleber herbeigeführt. Es kann nunmehr keinem Zweifel unterliegen, dass sich nicht nur die Sekretion der Verdauungssäfte, sondern auch die Absorption der Verdauungsprodukte im wesentlichen (zum mindesten bei gewissen Mollusken) in der Leber abspielt. Von der Bedeutung dieser grossen Drüse als Speicherorgan für Reservestoffe war schon früher die Rede.

Bereits Barfurth 50) hatte die Ansicht geäussert, dass ein direktes Eindringen des Chymus in die Ausführungsgänge, ja sogar bis in die Follikel der Gastropodenleber nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich ein normaler Vorgang sei. Bicdermann und Moritz 89) fiel nun bei Untersuchung der Exkremente von Weinbergschnecken, die sie mit Stärkebrei gefüttert hatten, eine eigentümliche Erscheinung auf. Man findet dünne, vielfach gewundene Schläuche, welche der Hauptmasse der Exkremente oberflächlich angelagert sind und sich noch innerhalb der membranösen Schleimhülle befinden, welche die gauzen, einen Abguss des Darmrohres bildenden wurmförmigen Massen umgiebt. Offenbar handelt es sich um Abgüsse der Leberausführungs-gänge. Die weitere Untersuchung ergab nun, dass man nach Ver-fütterung reichlicher Mengen von Mehlbrei nicht nur die grossen Ausführungsgänge der Leber prall mit Stärkekörnern gefüllt findet; auch die im Lebergewebe selbst verlaufenden Gänge erscheinen mit Mehl vollgestopft und die Stärkekörner können bis in die letzten Enden der Leberschläuche eindringen.

Wurde ein Gemenge von Mehl und fein verteiltem mit Karmin gefärbtem Hühnereiweiss verfüttert, so fanden sich in den feineren Leberausführungsgängen zwar Stärkekörner, jedoch keine Eiweissflöckehen. Gelegentlich konnte aber beobachtet werden, dass im Bereiche einiger Acini die "Leberzellen" Barfurth's ("Resorptionszellen" nach Biedermann)

rot gefärbt waren. Offenbar war Lösung und sodann Resorption erfolgt.
Den genannten Forschern gelang es weiters, indem sie bei lebenden Schnecken Magen, Darm und Leber freilegten, das Eindringen von Flüssigkeit und von Nahrungsbröckeln in die Leberausführungsgänge direkt zu sehen. Man bemerkt bei längerer Beobachtung ein ruckweises Vordringen der festen Teilchen oder auch ein mehr gleichmässiges Vorrücken der Inhaltsmassen; zuweilen nimmt man auch rückläufige Strömungen wahr. Die Leberausführungsgänge sind mit Flimmerzellen ausgekleidet, deren Bewegungen geeignet scheinen, unverdaute Nahrungsteilchen aus dem Inneren der Drüse wieder herauszubefördern.

Das Lebergewebe enthält Muskeln und ist dementsprechend kontraktil. "Beobachtet man an einer in voller Verdauung begriffenen Schnecke die Oberfläche der blossgelegten Leber, so sieht man in der Regel einige Zeit nach der Präparation ein eigentümliches, dem Blasenwerfen auf einer im Sieden begriffenen, zähen, teigartigen Masse vergleichbares Schauspiel. Die einzelnen Acini kontrahieren sich und erschlaffen wechselweise, wodurch an zuhllosen Punkten kleine Grübchen einsinken, während sich unmittelbar darauf dieselben Stellen wieder vorwölben." In dieser Art wird der Inhalt der Leberschläuche in Bewegung erhalten und die Erneuerung desselben ermöglicht.

Biedermann und Moritz gelang es ferner, nachzuweisen, dass die knieförmige Umbiegungsstelle des Schneckendarmes, der sogen. "Blindsack", der von Gartenauer 19) genau beschrieben worden ist, dazu dient, einerseits den flüssigen Mageninhalt in das Innere der Leber zu treiben und andererseits feste Nahrungspartikelchen, die in die Leber

eingedrungen sind, rasch wieder zu entfernen.

Die genannten Forscher gelangten zum Schlusse, dass die Leber nicht nur im morphologischen, sondern auch im physiologischen Sinne als eine Ausstülpung des Darmes aufgefasst werden müsse, insofern das Eindringen des flüssigen Mageninhaltes und unter Umständen auch der festen Nahrungsstoffe als ein normaler Vorgang anzusehen ist. Es liegen also bei den Pulmonaten ähnliche Verhältnisse vor, wie bei Aolis oder bei Tethysarten, wo der Darm mit einer grossen Anzahl papillenartiger Fortsätze garniert ist. "Wir sind zu der sicheren Ueberzeugung gelangt, dass die Schneckenleber nicht nur zum Teil, sondern wahrscheinlich ganz allein und ausschliesslich der Resorption der gelösten Verdauungsprodukte dient, während der Darm dabei so gut wie keine Rolle spielt."

Die eingangs erwähnten, vielfach angefochtenen Angaben von Claude Bernard, denen zufolge die Leber eine farblose, zuckerreiche Flüssigkeit ergiessen soll, die den Magen ausdehnt, sich staut und dann von der Leber wieder resorbiert wird, haben also durch die Untersuchungen von Biedermann und Moritz eine Erklärung und gewissermassen eine Rehabilitierung gefunden: "Es scheint, dass der flüssige Inhalt des Magens und der nächsten angrenzenden Darmabschnitte wiederholt in die Leber eingetrieben und hier resorbiert wird, während der Rest zurückfliesst, um hierauf denselben Kreislauf zu beginnen, bis schliesslich der grösste Teil der gelösten Verdauungsprodukte aufgenommen ist."

### 3. Die Verdauung der Eiweisskörper.

Peptische

a) Paul Bert 14) fand das Lebersekret von Sepien, ebenso wie tryptische den Saft des Lebergewebes selbst stets sauer. Gleiches konstatierte Léon Frédéricq 22, 28, 24) bei Untersuchung von Octopoden. Prüfung auf Fermente verfuhr dieser Forscher derart, dass er die Lebern zerhackte und unter Alkohol härtete; der lufttrockene und feingepulverte Rückstand wurde mit Wasser oder mit verdünnter Salzsäure oder auch mit Sodalösung extrahiert. Sowohl die sauren als auch die schwach alkalischen Auszüge vermochten Fibrin unter Bildung von "Peptonen" zu verdauen; im ersteren Falle erfolgte Quellung, im letzteren zerfiel das Fibrin zu Bröckeln. Bei Untersuchung der Lungenschnecke Arion rufus fand sich in Darmsaft und Leber ein Ferment, das Fibrin kräftig bei schwach alkalischer, jedoch gar nicht bei saurer Reaktion zu verdauen vermochte; bei Muscheln (Mya arenaria und Mytilus edulis) konnte wiederum Fibrinverdauung sowohl bei saurer als auch bei alkalischer Reaktion konstatiert werden.

Jousset de Bellesme<sup>32, 33</sup>) gewann das Lebersekret von Octopus derart, dass er den einen der beiden Leberausführungsgänge unterband und in den anderen eine Kanüle einführte. In einfacherer Weise erbält man reichliche Mengen des Sekretes, wenn man einen peripheren Teil der Drüse abschneidet und in das Parenchym eine Aushöhlung gräbt. Diese füllt sich mit einer klaren, fast farblosen, sehr eiweissreichen, stark sauren\*) Flüssigkeit, die Fibrin, Blut- und Muskeleiweiss kräftig

Der Verdauungssaft der Cephalopoden ist nach Bourquelot49) ein Gemenge der Sekrete von "Leber" und "Pankreas". Als Pankreas" bezeichnet man nach Vigelius 48, 44) bei den dibranchiaten Cephalopoden Cephaloverzweigte, teils mehr acinose (Sepia), teils mehr tubulose (Sepiola, Rossia) Drüschen, mit welchen die Gallengänge besetzt sind. Vigelius fand, dass alle Dekapoden ausnahmslos ein solches "Pankreas" besitzen, allerdings in verschiedener Gestalt und Lage; es bildet entweder zahlreiche trauben- oder röhrenförmige, den Lebergängen aufsitzende Organe, oder aber die Wand des Leberganges selbst ist drüsig entwickelt. Bei den Oktopoden finden sich analoge drüsige Organe in das Leberparenchym selbst eingebettet. Der genannte Autor schreibt diesen Organen eine sekretorische Funktion zu und giebt ferner an, das Lebersekret enthalte sowohl peptisches als auch tryptisches Ferment.

Nach Krukenberg<sup>27</sup>) findet sich bei Cephalopoden, deren Digestionstrakt frei von Nahrungsstoffen ist, ein braungelber Verdauungssaft von alkalischer Reaktion, in dem ein tryptisches Ferment vor-Angeblich enthalten ganz frisch bereitete Extrakte von Cephalopodenlebern (mit Wasser, Kochsalzlösung, verdünnter Essigsäure hergestellt) keine Fermente; wohl aber nach mehrwöchentlichem Stehen untersuchte Glycerinextrakte, in welchen letzteren sowohl peptisches als auch tryptisches Enzym nachgewiesen werden konnte. Auch bei den Lebern von Arion, Limax und Helix war ein längerer Kontakt des Glycerins mit dem zerriebenen Lebergewebe erforderlich, um fermentreiche Extrakte conchozu erhalten. Die Leber von Helix pomatia enthält "Helicopepsin", das sich, wie Krukenberg<sup>27</sup>) behauptet, vom Pepsin der Wirbeltiere dadurch unterscheidet, dass ihm die Fähigkeit vollkommen abgeht, gekochtes Fibrin zu verdauen, während es rohes Fibrin schnell zu peptonisieren vermag. Das "Conchopepsin" der Muscheln soll wiederum durch seine mangelnde Resistenz gegenüber Oxalsäure 2% ausgezeichnet Man wird angesichts der grossen Schwierigkeit, Fermente zu identifizieren, gut daran thun, diese Terminologie auf sich beruhen zu lassen, solange nicht durch viel sorgfältigere Untersuchungen, als es diejenigen Krukenberg's waren, die biologisch interessante Frage, ob und inwieweit die Pepsine, Trypsine etc., die verschiedenen Kreisen des Tierreiches entstammen, miteinander identisch sind, oder nicht, klargestellt ist.

Bei Untersuchung der blindsackartigen Erweiterungen der verdes Darmdauenden Kavität von Aeolis stiess Krukenberg<sup>28, 29, 81</sup>) gleichfalls auf ein inhaltes peptisches Enzym, ebenso in der Leber von Chitonen. Der Versuch, sekretes aus den Lebern tryptisches Ferment nach dem Kühne'schen Verfahren

<sup>\*)</sup> Griffiths 61) behauptet wiederum, die Sepienleber und ihr Sekret reagiere alkalisch.

Fürth, Vergl. chem. Physiologie.

(Härtung mit Alkohol, Entfettung mit Aether, Selbstverdauung mit Sodalösung 20/0) zu gewinnen, ergab bei Pinna, Turbo, Ostraea ein negatives, bei Doriopsis u. a. ein positives Resultat. Das "Pepsin" wäre demzufolge bei den Mollusken viel verbreiteter als das "Trypsin".

Barfurth 51) fand, im Widerspruch zu den Angaben L. Frédéricg's, (s. o.) das Leberferment von "Arion" bei schwach saurer Reaktion am kräftigsten; danach scheint es, dass dieses Enzym seine Wirksamkeit sowohl bei saurer als auch bei alkalischer Reaktion zu entfalten vermag. Nach Yung 63) wäre wiederum die Reaktion im Schneckendarm (Helix pomatia) während des Sommers deutlich sauer und verliere das eiweissverdauende Ferment seine Wirksamkeit bei alkalischer Reaktion; auch Max Lcvy 14) fand bei Helix nur "Pepsin", nicht aber "Trypsin".

b) Ebenso wie für das Studium der Kohlehydratverdauung bedeuten auch für die Aufklärung der Prozesse der Eiweissverdauung im Organismus der Mollusken die Arbeiten von Bicdermann 83, 89) und Moritz einen wesentlichen und, angesichts der widerspruchsvollen Angaben der älteren

Litteratur, doppelt erfreulichen Fortschritt.

Was zunächst die Frage der Reaktion im Verdauungskanale der Schnecken betrifft, fand diese durch Fütterungsversuche mit einem Gemenge von Mehl und blauem Lackmuspulver ihre Erledigung. gab sich, dass die Inhaltsmasse im vorderen Teile des Verdauungstraktes rot oder blaurot, jenseits der Einmündungsstelle des Leberganges jedoch rein blau erscheint; die saure Reaktion des Schneckendarms ist jedoch nur wenig ausgeprägt. Die Gegenwart freier Säuren ist jedenfalls auszuschliessen, da andere Indikatoren, wie Lackmoid und Cochenille, allenthalben nur alkalische Reaktion anzeigen; auch Phosphate scheinen dabei keine Rolle zu spielen, da solche im Darminhalt überhaupt nicht nachweisbar sind.

Verdauungs-

Es ergab sich dann aber weiter die unerwartete und älteren Anvon Bieder-gaben widersprechende Thatsache, dass das frische, unvermischte mann und Sekret der Schneckenleber sich in seiner Wirkung auf Kohlehydrate beschränkt und nicht die Fähigkeit besitzt, irgendwelche Eiweisskörper zu verdauen.

Werden kleine Ausschnitte aus Kohl- oder Salatblättern 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur mit Schneckenmagensaft behandelt, so findet man sie in weitgehender Weise verändert. Bei sämtlichen Parenchymzellen sind die Membranen aufgelöst, die Stückchen sind erweicht und die Zellmasse verwandelt sich leicht in einen Brei. mikroskopische Untersuchung ergiebt, dass die Plasmaschläuche mit den Chlorophyllkörnern gänzlich unversehrt geblieben sind; nur die Stärkekörner werden aus den Chlorphyllkörnern herausgelöst.

Bicdermann und Moritz führten eine grosse Anzahl künstlicher Verdauungsversuche mit den Lebersekreten verschiedener Arten von Helix, Limax und Arion zu den verschiedensten Jahreszeiten, unter variierenden physiologischen Bedingungen, unter Beachtung der mannigfachsten Kautelen, mit und ohne Anwendung antiseptischer Zusätze u. s. w. aus, doch stets mit negativem Erfolg. Sie halten die Versuchsanordnung von Krukenberg und vielen Anderen, die sich eines Zusatzes von Säuren oder Alkalien bedienten, nicht für einwandsfrei und führten daher ihre Versuche mit dem reinen, nativen oder mit Wasser vermischten Magensaft, beziehungsweise mit wässerigen oder Glycerin-Extrakten der Leber aus. Unter diesen Umständen blieben Fibrinflocken

tagelang im Brutofen bei 30° unverändert. "Wir müssen es daher nach wie vor für eine sicherstehende Thatsache halten, dass dem frischen unvermischten Sekret der Leber, sowie es in den Magen ergossen wird, eine eiweissverdauende Wirkung in merklichem Grade nicht zukomme."

Gelöstes Eiweiss wird von den Schnecken mit grosser Leichtigkeit aufgenommen. Es ergiebt sich dies bereits aus dem Umstande, dass die Exkremente stets eiweissfrei gefunden werden, trotzdem das in den Darm ergossene Lebersekret sehr eiweissreich ist. Füttert man Schnecken mit Mehl, dass vorher mit gelöstem Eieralbumin befeuchtet worden ist, so gelingt es nicht, in den Exkrementen gelöstes Eiweiss

Biedermann und Moritz halten es jedoch, trotz des negativen Ergebnisses der zahlreichen künstlichen Verdauungsversuche, für unzweifelhaft, dass auch festes Eiweiss von den Schnecken verdaut werden könne. Sie verfütterten genau abgewogene Mengen von gekochtem Eiereiweiss an Schnecken, welche einige Zeit vorher gehungert hatten. Innerhalb 48 Stunden kam es zur Ausscheidung rein weisser Exkremente, die fast nur aus kleinen Eiweissstückehen bestanden und durch Behandlung mit ammoniakhaltigem Wasser von der sie verkittenden schleimigen Substanz befreit werden konnten. Die sorgfältig gesammelten Stückehen wurden wieder gewogen und es ergab sich in allen Fällen eine sehr erhebliche Gewichtsabnahme.

Wird Schneckenleber vor Vordunstung geschützt, jedoch ohne irgend welchen antiseptischen Zusatz im Brutofen belassen, so erfolgt keine Fäulniss\*) jedoch zerfliesst das Organ, infolge autodigestiver Vorgänge, allmählich zu einem Brei von stark saurer Reaktion. Wird dabei eine Fibrinflocke zwischen zwei Schnittflächen eingelegt, so zerfällt sie, gleichzeitig mit der Leber, zu einem körnigen Detritus. Die genannten Forscher weisen auf die Möglichkeit hin, dass es sich um eine Verdauung durch unmittelbare Berührung mit überlebenden Zellen handeln könne und erinnern an die Rolle, welche den Mesenterialfilamenten bei den Verdauungsvorgängen der Actinien zukommt.

c) Was nun weiter die Resorption der Eiweisspaltungsprodukte Resorption betrifft, wurde bereits bei Besprechung der Resorption der Kohle-Spaltungshydrate erwähnt, dass Biedermann und sein Schüler bei Verfütterung produkte von gefärbtem Hühnereiweiss beobachtet hatten, dass der Farbstoff nach Lösung der Eiweissflocken in gewisse Leberzellen ("Resorptionszellen") aufgenommen worden war. .

Bezüglich der Resorption von Farbstoffen hatte Cuénot 76) schon früher gefunden, dass dieselbe in der Leber stattfindet. Er mengte der Nahrung der Schnecken Farbstoffe (Lackmus, Ammoniakkarmin, Congo) bei und fand nun, wenn er die Tiere einige Tage später öffnete,

<sup>\*)</sup> Es fiel auf, dass man den Mageninhalt von Schnecken tagelang im Brutschranke ohne Zusatz eines Antiseptikums stehen lassen kann, ohne dass sich auch nur eine Spur von Fäulniss entwickelte, während z. B. der Mageninhalt eines Krebses sehr schnell fault. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass die Fäulniss durch postmortale Bildung von Milchsäure gehindert wird. Die Milchsäure entsteht offenbar unter Mitwirkung an Mikroorganismen aus Kohlehydraten (vergl. Bizio). Der Zusatz antiseptisch wirkender Substanzen, wie Chloroform oder Thymol, ist imstande, die postmortale Säuerung vollkommen hintanzuhalten.

dass der Darm seiner ganzen Länge noch ungefärbt geblieben war, während die Leber stark gefärbt erschien. Cuénot nahm an, dass nur die Nahrungssäfte in die Leberkanäle gelangen, die festen Partikelchen jedoch im Darm bleiben und die Mündung der Kanale nicht, zu überschreiten vermögen; aus den Untersuchungen von Biedermann und Moritz geht aber mit Sicherheit hervor, dass diese letztere Vorstellung keineswegs zutreffend ist.

Ueber die chemischen Vorgänge bei der Eiweisspaltung im Verdauungskanale der Mollusken, über die Natur der Bruchstücke, in die das Eiweissmolekül unter der Einwirkung der Enzyme zerfällt, über den Ort, wo sich aus diesen resorbierten Bruchstücken die Eiweisssynthese wiederum vollzieht, fehlt es gänzlich an Angaben, wie denn überhaupt unsere Kenntnisse hinsichtlich der wichtigsten Bausteine des Molluskenorganismus, der Proteinsubstanzen, ausserordentlich mangelhafte sind.

Nulkeo albumin der Schneckenleber

d) Genauere Angaben liegen nur in Bezug auf das von Hammarsten (6) untersuchte Nukleoalbumin der Schneckenleber vor. Zur Darstellung desselben wurde die Masse der fein zerriebenen Schneckenlebern mit Wasser extrahiert, das klare braungelbe Filtrat mit Essigsäure gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in wenig Alkali gelöst und wieder mit Säure gefällt, sodann zum Zwecke der Beseitigung fettähnlicher Substanzen einige Wochen lang mit Alkohol bei 700-800, sodann mit Aether extrahiert und bei 110° getrocknet. Das so erhaltene Präparat bildete ein gelbgraues Pulver von der Zusammensetzung: C 52,37 %, H 6,81 % N 14,33°/0, S 1,06°/0, P 0,42°/0. Die Asche enthielt Eisen. Die mit möglichst wenig Alkali bereitete neutrale Lösung des Nukleoalbumins zeigt folgende Eigenschaften: Beim Sieden erfolgt keine Gerinnung. Essigsäure bewirkt einen im Ueberschuss der Säure schwer löslichen Niederschlag, während die durch Salzsäure erzeugte Fällung bereits bei Anwendung eines geringen Ueberschusses der Säure wieder in Lösung geht. Durch Sättigung mit Natriumchlorid, ebenso wie durch Schwermetallsalze wird die Lösung gefällt. Beim Zerkochen des Nukleo-albumins mit verdünnter Schwefelsäure wird eine ziemlich beträchtliche Menge einer reduzierenden Substanz abgespalten. Bei der Pepsinverdauung entsteht ein stark phosphorhaltiger (2,1% P) Nukleïnniederschlag. e) Der Organismus mancher Mollusken muss darauf eingerichtet

speicherung vestoffen

von Reser-sein, abwechselnd grosse Nahrungsmengen bewältigen und dann wieder lange Zeit hungern zu können. So fressen z. B. Weinbergschnecken im Sommer, wenn Perioden von Trockenheit kommen, wochenlang gar nicht; sobald es dann wieder regnet, nehmen sie kolossale Nahrungsmengen auf\*) [Biedermann und Moritz 89)]. Yung 65) vermochte bei künstlicher Verlängerung des Winterschlafes Schnecken 20 Monate lang hungern zu lassen. Es ist klar, dass diesen Eigentümlichkeiten der Ernährung auch eigenartige Verhältnisse in Bezug auf Assi-

<sup>\*)</sup> Stahl<sup>67</sup>) beobachtete, dass mittelgrosse Exemplare von Arion im Laufe von 24 Stunden 4<sup>1</sup>/, g Kartoffelsubstanz zu sich nehmen können. Es entspricht dies beinahe einem Viertel ihres Körpergewichtes. -- Nach Yung <sup>35</sup>) vermag eine Weinbergschnecke von 20 g Gewicht im Laufe von 3 Stunden im Durchschnitte 2,8 g Kohlblätter oder 1,9 g konguliertes Eiereiweiss, oder 1,1 g Fleisch, oder 2,7 g Brot zu bewältigen. - Die Ausnutzung der Nahrung ist allerdings eine sehr unvollständige.

milation und Verbrauch von Eiweisssubstanzen entsprechen müssen. Doch ist hierüber einstweilen nichts Näheres bekannt.

Biedermann und Moritz 89) halten es für wahrscheinlich, dass eine Speicherung geformter Eiweisssubstanzen in den "Resorptionszellen" ("Leberzellen" nach Barfurth) stattfinde, doch konnte dies nicht ganz sicher festgestellt werden. Ob der sogenannte "Krystallstiel" der Lamellibranchiaten wirklich, wie es Hazay 41) annimmt (s. o.), eme Ablagerung von Reserveeiweiss im Lumen des Darmtraktes bildet, erscheint zum mindesten recht fraglich. Eher könnten eigentümliche Gebilde, die Griffiths 50) in der Leber von Sepien beobachtet hat, im Sinne einer Eiweissspeicherung gedeutet werden. Es handelt sich um rundliche, dunkel gefärbte Körperchen, die sich mit Nadeln aus dem Leberparenchym herausheben lassen und aus einer Anhäufung oktsedrischer, rhombischer und würfelförmiger, kupferhaltiger Krystalle bestehen, deren Eiweissnatur Griffiths für erwiesen hält, ohne dass jedoch für eine scharfe Abtrennung etwa anhaftender Eiweisssubstanzen irgend welche Garantien geboten wären.

Ein genaues, auch den Gaswechsel berücksichtigendes Studium des Molluskenstoffwechsels würde sicherlich zu interessanten Ergebnissen

führen.

## 4. Die Verdauung der Fette.

a) Bereits Carl Voit 11) wies, in Uebereinstimmung mit Lcydig, auf die Bedeutung hin, welche der Molluskenleber als Speicherorgan für das Fett zukommt. Er fand bei Untersuchung von Perlmuscheln, dass die Leber derselben erhebliche Mengen Fett enthält (9,7 % Aetherextrakt), welche die in anderen Organen angehäuften Fettquantitäten (Fussmuskel 4,3%, Mantel 3,8%, Kieme 1,3%, um ein bedeutendes übertrifft. Im Gegensatze zu diesen Angaben fand M. Levy 4 bei Unter-

suchung der Leber von Helix pomatia darin nur sehr geringe Mengen von Fett, sowie auch von Lecithin. Jecorin vermochte er nicht nach-

zuweisen.

Bereits Cl. Bernard 11) hatte gefunden, dass der sauere Magensaft von Mollusken (Loligo, Limax, Ostraea) befähigt sei, Fett zu spalten.

Jousset de Bellesme 32,33) suchte jedoch im Lebersekrete von Cephalopoden vergebens nach einem Fermente, das imstande wäre, Fett zu zerlegen oder auch nur zu emulgieren. Da er weder ein solches noch aber ein diastatisches Ferment fand, kam er zu der Auffassung, dass die Verdauungsdrüse der Cephalopoden ausschliesslich der Eiweissverdauung dienstbar sei. Um so auffallender war ihm der grosse Fettgehalt der Leber.

Die Angaben des genannten Autors wurde durch diejenigen von Griffiths 56,59) widerlegt, der das Lebersekret von Cephalopoden, ebenso wie dasjenige von Patella, befähigt fand, Fett zu emulgieren und

unter Freiwerden von Fettsäuren zu zerlegen.

Nach den Untersuchungen von Biedermann 89) und Moritz 93) Fett-spaltendes kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Lekersekret der Schnecken Enzym im in der That ein kräftig fettspaltendes Ferment enthält. Schnecken, die Lebersekret der einige Tage gehungert hatten, erhielten ein Gemisch von Milch und Schnecken fettem Rahm, welche Nahrung von den Tieren in grossen Mengen aufgenommen wurde. Die Untersuchung von Osmiumpräparaten, welche

aus den einzelnen Teilen des Verdauungstraktes der nach kürzerer oder längerer Zeit getöteten Tiere angefertigt worden waren, ergab, dass im Magen und Darm keine Fettaufnahme stattfindet; die flimmernden Darmzellen enthalten keine Fetttröpfehen. Dagegen finden sich schon nach wenigen Stunden erhebliche Fettmengen in der Leber, und zwar in den Leber- oder Resorptionszellen, ebenso wie auch in den Kalkzellen (s. u.) Vermutlich handelt es sich nicht um eine direkte Aufnahme von emulgiertem Fett, vielmehr um Ablagerung (Infiltration) von neugebildetem Fett. Gegen eine direkte Aufnahme spricht der Umstand, dass in den Leberalveolen gar kein unzersetztes Fett gefunden wird und dass der innere, dem Lumen zugewandte Rand der Leberzellen stets ganz frei von Fetttröpfchen bleibt. Nach Verfütterung von Fett, das mit Alkanna oder Sudan gefärbt worden war, fand sich das in den Leberzellen abgelagerte Fett stets farblos, was gleichfalls eine direkte Aufnahme unwahrscheinlich macht.

Auf-

2. Die Leberzellen der Schnecken sind aber nicht nur imstande, speicherung von Fett das Fett aus Fettsäuren und Glycerin zu rekonstruieren, sondem sie vermögn es auch, wie es scheint, aus Kohlehydraten auf dem Wege der Synthese aufzubauen. Biedermann und Moritz fanden, dass Schnecken, die ausschliesslich mit Brot gefüttert wurden, in ihrer Leber nahezu ebensoviel Fett aufspeicherten, wie solche, die eine fettreiche Nahrung erhielten. Die Hauptmenge der aufgenommenen Kohlehvdrate dürfte allerdings in Form von Glykogen abgelagert werden; ein Teil scheint aber immerhin der Umwandlung in Fett zu unterliegen.

Im Hunger verschwindet das Fett nur ausserordentlich langsam aus der Schneckenleber. Meist dauert es 2-4 Wochen, bis die Leber vollständig oder annähernd fettfrei geworden ist und zwar verschwindet das Fett immer zuerst aus den Resorptionszellen, und dann erst aus den Kalkzellen. Bei der Ablagerung wird das Fett den Kalkzellen

wahrscheinlich von den Resorptionszellen zugeführt.

Max Levy 74) betrachtete die Schneckenleber ausschliesslich als Verdauungsdrüse und ging sonderbarerweise so weit, der Drüse jegliche Funktion als Aufspeicherungsorgan abzusprechen. "Im Winterschlafe fungiert die Drüse keineswegs als Aufspeicherungsorgan für Nahrungsstoffe. Auch wird nichts von ihrer eignen Substanz verzehrt, sondern das Tier zehrt vom Inhalte seines Darmes. Oeffnet man ein Tier im Winterschlafe, so findet man den Darm allemal von einer hellroten Flüssigkeit erfüllt, und dies ist die einzige sicher nachweisbare Nahrungsquelle, wenn man von der geringen Menge Zucker absieht, die im Winterschlafe aus der Leber verschwindet."

Nach allem, was früher auseinandergesetzt worden ist, dürfte es wohl kaum nötig sein, auf das Irrige dieser Anschauungen hinzuweisen. Dastre und Floresco bezeichnen, nebenbei bemerkt, die rote Flüssigkeit im Schneckendarme mit Bestimmtheit als Lebersekret, das während des Winterschlafes produziert worden ist, eine Auffassung, die jedenfalls viel plausibler klingt, als die obige.

Nach den schönen Untersuchungen von Biedermann und Moritz kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Leber ein Speicherorgan bildet, in dem jedenfalls Kohlehydrate und Fett und möglicherweise auch Eiweisskörper abgelagert und angehäuft werden, um dem Orga-

nismus später zustatten zu kommen.

5. Kalkstoffwechsel der Schnecken. a) Die Arbeiten Barfurth's 51, 53) haben zur Erkenntnis geführt, dass die Leber der Gastropoden nicht nur ein Speicherorgan für organische Stoffe bildet, dass ihr vielmehr überdies eine wichtige Rolle hinsichtlich der Aufstape-

lung anorganischer Substanzen zukommt.

Die Leber von Arion und Helix ist eine zusammengesetzte acinöse Ferment-, Drüse, deren Follikel einen einschichtigen Zellbelag tragen. Nach Kalkzellen Barfurth's Untersuchungen kann man darin 3 Zellarten\*) unterscheiden: Fermentzellen, Leberzellen und Kalkzellen. Die "Fermentzellen" enthalten braun gefärbte Kügelchen, die in Wasser und Glycerin löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind und sich auf Zusatz von Osmiumsäure schwärzen; bei Tieren, die sehr lange gehungert haben, erscheint die Zahl der Fermentzellen stark vermindert. Barfurth meint, dass die Verdauungsfermente in den braunen Kügelchen enthalten sind. Während die Fermentzellen in erster Linie die sekretorische Funktion übernehmen, falle den "Leberzellen" eine vorwiegend exkretorische Aufgabe zu. Dieselben scheiden Bläschen mit gelblichem Inhalt in das Darmlumen aus: die Bläschen sind löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und färben sich nicht mit Osmiumsäure.

Was nun endlich die "Kalkzellen" betrifft, fallen dieselben durch die darin enthaltenen glänzenden Körnchen auf; die letzteren sind unlöslich in Wasser, Glycerin, Alkohol, Aether und Alkalien, werden von Osmiumsäure nicht gefärbt und lösen sich ohne Aufbrausen in verdünnten Säuren. "Extrahiert man kleine Leberstückehen mit heisser Salpetersäure, setzt dann molybdänsaures Ammon hinzu und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelblich und beim Erkalten bildet sich ein gelber Niederschlag, der in Säuren unlöslich, im Ueberschuss von Ammoniak leicht löslich ist."

Barfurth gelangte zu der Annahme, dass die Körnchen aus phos-phorsaurem Kalk bestehen und hielt diese Ansicht gegenüber den Anfechtungen Frenzel's 52, 51, 65) aufrecht, der behauptete, dass die in den Kalkzellen enthaltenen, glänzenden Kügelchen aus einer organischen Substanz bestehen. Die Kalkablagerungen dagegen, welche sich in den Wänden der Lebergefässe finden, bestehen nach Barfurth nicht aus phosphorsaurem, sondern aus kohlensaurem Kalk.

Nachdem die Schnecken den Sommer in reger Bewegung verbracht haben, suchen sie sich bei Beginn herbstlicher Witterung einen geeigneten Platz für die Ueberwinterung. Sie verkriechen sich derart in die Erde, dass die Schalenöffnung nach oben steht und gehen dann daran, diese Oeffnung durch den Winterdeckel, das Epiphragma, zu verschliessen. Epiphragma In dem so geschlossenen und geschützten Gehäuse vermögen sie ungestört ihren Winterschlaf zu halten und die Winterkälte zu überstehen.

Barfurth verglich nun den Aschengehalt der Schneckenlebern zu verschiedenen Jahreszeiten. Im September, vor dem Verschluss der Gehäuse, entnommene Drüsen enthielten eine ausserordentlich grosse Menge (25,7 %) anorganischer Bestandteile. In Lebern von Tieren, die im Oktober, nachdem sie sich eben eingedeckelt hatten, untersucht

<sup>\*)</sup> Ausführliche Angaben über das mikrochemische Verhalten der verschiedenen Zellarten und Zelleinschlüsse gegen Säuren, Alkalien und verschiedene Lösungsmittel finden sich bei Frenzel<sup>65</sup>).

wurden, fand sich nurmehr 10,5% Asche. Es ergiebt sich daraus der bemerkenswerte Schluss, dass die Leber bei der Materialbeschaffung zum

Baue des Winterdeckels in hohem Grade beteiligt ist.

Während die Schale der Schnecken nur sehr wenig Phosphorsäure enthält, ist das Epiphragma reich daran\*). Im Zusammenhange mit dieser Thatsache wird die Beobachtung, dass die Leber vor dem Eindeckeln grosse Mengen Phosphorsäure enthält, nach dem Baue des Epiphragmas jedoch in Bezug auf diesen Bestandteil verarmt erscheint, ohne weiteres verständlich.

Umgekehrt wie die Leber, verhält sich der Mantel. Im Sommer enthält er nur Spuren von Phosphorsäure, im Herbste, vor dem Eindeckeln, ist er relativ reich an dieser Substanz. Beim Eintritte der kühleren Witterung wandern die anorganischen Stoffe, die in der Leber aufgespeichert waren, nach der Peripherie und gelangen so in den Mantel \*\*).

Aughesserung von Schalen-

Barfurth teilte eine Anzahl gleich grosser, am selben Orte gefangener Weinbergschnecken in zwei Partien. Der einen Hälfte wurde in schonender Weise ein Teil des Gehäuses weggebrochen. Dieser Eingriff wurde von den Tieren gut vertragen und der Defekt schnell ausgebessert. Bereits nach einigen Tagen war die operierte Stelle von einer dünnen Kalklage überzogen und nach Ablauf einiger Wochen hatte die neue Kalkschale wieder die Stärke der alten erreicht. Wurde nunmehr der Aschengehalt der Lebern der operierten und der intakten Tiere verglichen, so zeigte es sich stets, dass die ersteren über einen geringeren Vorrat an anorganischen Substanzen in ihren Verdauungsdrüsen verfügten.

Der Kalk ist demnach in der Schneckenleber als Reservematerial vorhanden, das sowohl bei der Konstruktion des Winterdeckels, als auch bei der Reparatur von Schalendefekten zur Verwendung gelangt. Nebenbei bemerkt, kommen die Schnecken sehr häufig in die Lage, Defekte an ihren spröden Schalen ausbessern zu müssen; Barfurth fand bei mehr als der Hälfte aller Individuen, die er daraufhin untersuchte, Spuren ausgeheilter Defekte an den Gehäusen.

Auffallend ist es, dass die neugebildeten Schalenstücke fast ausschliesslich aus kohlensaurem Kalk bestehen, während man doch, nach dem oben Mitgeteilten, eine starke Beteiligung der Phosphor-

<sup>\*)</sup> Nach Angaben von Wicke ist Epiphragma und Schale folgendermassen zusammengesetzt:

		Ξp	iphragma	Schale
Kohlensaurer Kalk			86,75	90,07
Kohlensaure Magnesia			0,96	0,98
Phosphorsaure Erden				0.85
Phosphorsaures Eisenoxyd		•	0,16∫	
Kieselerde			0,35	1,15
Organische Verbindungen	•	•	6,42	0,95

<sup>\*\*)</sup> Das Blut von Helix ist sehr kalkreich. Lässt man die schön blau gefärbte, dem Venensinus entnommene Blutflüssigkeit eindunsten, so überzieht sich ihre Oberfläche mit einem Eiweisshäutchen, das Calciumkarbonat in Form von Körnern, Stäbchen und Krystallen einschliesst. Aus dem Umstande, dass nach Aufkochen und Entfernen des Eiweisskoagulum sich im Filtrate noch eine durch Saltenstätten nicht fällbare eiweissertige Substanz findet glauben. Lewe und 162 \*\* petersäure nicht fällbare eiweissartige Substanz findet, glauben Longe und Mer<sup>28</sup>) folgern zu dürfen, dass der Kalktransport durch ein "Pepton" vermittelt werde (Vergl. "Blut der Mollusken" sowie auch X. Abschnitt, 3. Kapitel.)

säure erwarten sollte. Barfurth nimmt an, dass der aus der Leber in Cirkulation gelangende phosphorsaure Kalk eine Umsetzung unter Bildung von kohlensaurem Kalk erfahre.

Die Verarmung der Leber an Kalk bei der Eindeckelung sowie bei der Heilung von Schalendefekten offenbart sich bereits bei der mikroskopischen Untersuchung in sehr auffälliger Weise, insofern die "Kalkzellen" bei intakten Sommertieren mit Kalkkörnern vollgepfropft erscheinen, während sich bei eingedeckelten ebenso wie auch bei operierten Tieren viel weniger Kalkzellen finden und die einzelnen Zellen weniger Kalkkörner enthalten.

Bei den Nacktschnecken Arion und Limax bleibt infolge des Fehlens eines Gehäuses die schützende Funktion der äusseren Haut überlassen. Auch hier verschwindet der Kalk im Winter teilweise aus der Leber und aus dem Bindegewebe\*); Barfurth vermutet, dass er in der Haut abgelagert werde, um diese zu verstärken. Auch diene der zähe kalkreiche Schleim, den diese Tiere bei unsanfter Berührung reichlich absondern, zum Schutze gegen Angriffe.

6. Farbstoffe der Leber. a) Der erste Versuch, einen der Farbstoffe der Molluskenleber zu isolieren, scheint von Karsten 3) herzurühren. Karsten extrahierte die "Lebern" von Teichmuscheln (Anodonta) mit Alkohol, dampfte ein, filtrierte das abgeschiedene Oel ab und fällte nach neuerlichem Zusatz von Alkohol mit Barvumchlorid. Der gelbgrüne Niederschlag wurde abgetrennt, mit Salzsäure behandelt, der ungelöste Rückstand in Alkohol aufgenommen, der Rückstand der eingedampften alkoholischen Lösung in Aether gelöst. Nach Abdunsten des Aethers blieb eine in Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Substanz zurück. Salpetersäure gab erst eine grüne, dann eine bläuliche, schliesslich eine gelbe Färbung. Dieses Verhalten veranlasste Karsten, den Farbstoff als "Biliverdin" anzusprechen. In den Lebern von Miesmuscheln vermochte er kein "Biliverdin" nachzuweisen.

In den vergleichend-physiologischen Versuchen, die aus der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts stammen, macht sich immer wieder das Bestreben bemerkbar, nicht nur für die physiologischen Funktionen, sondern auch für die Organbestandteile der niederen Tiere eine gewaltsame Analogisierung mit den bei Wirbeltieren geltenden Verhältnissen durchzuführen. So scheinen denn Meckel<sup>4</sup>), Will<sup>5</sup>), Leydig<sup>6</sup>) und auch noch Claude Bernard 7) eine "Gallensekretion" der Molluskenleber als gegebene Thatsache hingenommen zu haben. Dieser Auffassung trat jedoch bereits im Jahre 1860 Carl Voit 11) entgegen, indem er auf das Fehlen von Gallenfarbstoff, ebenso wie von Gallensäuren (s. u.) in der Leber der Perlmuschel hinwies.

b) Sorby 21 untersuchte Exemplare von Helix aspersa, die längere Farbstoff Zeit gehungert hatten, und fand im Darme in der Nähe des Leberaus-Darmsafte führungsganges eine rötlich-braune Flüssigkeit. Diese schien zwei Farb- Schnecken stoffe zu enthalten, von denen der eine kein Absorptionsband gab. andere Farbstoff dagegen zeigte ein Absorptionsspektrum mit zwei Streifen, von denen der eine, dunkel und scharf begrenzt, an der Grenze zwischen

Aeltere

<sup>\*)</sup> Vergl. Leydig, Archiv für mikroskopische Anatomie, Bd. 1, 1865, p. 51.

gelb und grün, der andere, schwächere, zwischen blau und grün lag. Sorby konnte diese Streifen auch beobachten, wenn er das Licht vor dem Eintritte ins Spektroskop durch einen lebenden Limax passieren liess. Der Farbstoff schien dem reduzierten Hämatin ähnlich, unterschied sich jedoch von diesem durch den Umstand, dass nicht einfacher Kontakt mit der Luft zur Oxydation desselben genügte; vielmehr war hierzu die vorsichtige Einwirkung einer geringen Menge von Kaliumpermanganat erforderlich. Wurde nunmehr, nach erfolgter Oxydation, reduziert, so kam ein Farbstoff zum Vorscheine, der in seinem spektralen Verhalten mit dem gewöhnlichen Hämatin angeblich genau übereinstimmte.

L. Frédérica 23, 24) suchte bei Cephalopoden, Cadiat 26) und M. Lcvy 74) transitoffen bei Schnecken, Franzel 65) bei Aplysien vergeblich nach Gallenfarbstoff, wobei die Gmelin'schen Reaktion zur Anwendung gelangte; Krukenberg 27) extrahierte Lebern von Cephalopoden und Pulmonaten mit Wasser, fällte die Lösungen mit Chlorbaryum unter Zusatz von Ammoniak und zog den Niederschlag mit essigsäurehaltigem Alkohol aus. Der Rückstand der alkoholischen Lösung enthielt keinen chloroformlöslichen Farbstoff und gab keine Gmelin'sche Reaktion. Das Vorkommen echter "Gallenfarbstoffe" in der Molluskenleber erscheint also ausgeschlossen.

Chlorophyll

c) Von besonderem Interesse schien ein Befund Mac Munn's 56), demzufolge die Leber gewisser Mollusken (ebenso wie diejenige mancher Crustaceen) Chlorophyll enthalten sollte. Da sich der Farbstoff auch nach 6 monatlichem Hunger in der Schneckenleber fand, schien die naheliegende Annahme, dass er dem Chlorophyll der Pflanzennahrung unmittelbar entstamme, unwahrscheinlich. So war denn Mac Munn geneigt, dem "Enterochlorophyll" eine besondere physiologische Bedeutung beizulegen.

Erst durch die gründlichen, aus den letzten Jahren stammenden Untersuchungen von Dastre und Floresco 86, 90, 91, 92) ist in die Frage der Leberfarbstoffe wirbelloser Tiere einige Klarheit gebracht worden.

Aus den Arbeiten der beiden französischen Forscher geht hervor, dass die Molluskenleber einerseits wasserlösliche, andererseits chloroformlösliche Pigmente enthält. Zur Trennung beider Kategorien geht man am besten so vor, dass man die Leber bei 370 der Papayotinverdauung unterwirft, wobei die wasserlöslichen Pigmente in die Verdauungsflüssigkeit übergehen. Aus dem unverdaut gebliebenen Rückstande kann man, nachdem derselbe getrocknet worden ist, die Farbstoffe der anderen Kategorie mit Chloroform extrahieren.

Was zunächst die wasserlöslichen Pigmente betrifft, so finden sich in der Verdauungsdrüse der Wirbellosen, ebenso wie in der Leber der Wirbeltiere, eisenhaltige Eiweisskörper, von denen später noch die

Rede sein soll.

Weiter findet sich bei Schnecken ein wasserlösliches Pigment, das von Tierkohle festgehalten wird; dieses giebt ein Absorptionspektrum mit 2 Streifen zwischen D und F, die auf Zusatz starker Säuren verschwinden, von reduzierenden Agentien, wie Schwefelammon, jedoch nicht alteriert werden. Dastre und Floresco bezeichnen den Farbstoff als Hämochromogen. Dieses Pigment dürfte wohl mit demjenigen identisch sein, das von Sorby (s. o.) im Darmsafte der Schnecken beschrieben worden ist.

Was nun die in Chloroform löslichen Pigmente betrifft, so findet sich neben einem eisenarmen, durch kein Absorptionsspektrum charakterisierten Farbstoffe, dem "Cholechrom", unter Umständen ein chlorophyllartiger Farbstoff.

Nach Dastre und Floresco ist dieses letztere Pigment unter den Mollusken weit verbreitet. Es fand sich bei Arten von Helix, Buccinium, Littorina, Octopus, Ostraea, Pecten, Mytilus; es wurde vermisst bei Arion, Anodonta, Sepia u. a.

Der Farbstoff erwies sich bei genauer spektroskopischer Untersuchung als identisch mit pflanzlichem ('hlorophyll\*). Da dieses letztere keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von Stoffen ist, zeigt sein Spektrum kein vollkommen konstantes Verhalten.

Der Umstand, dass sich bei Schnecken, die 6 Monate lang während des Winterschlafes gehungert hatten, noch Chlorophyll in der Leber fand, schien, wie gesagt, zunächst gegen eine Provenienz desselben aus der

Nahrung zu sprechen.

Es gelang jedoch den genannten Autoren, die pflanzliche Natur und Herkunft desselben durch nachstehenden Versuch zu beweisen:

Schnecken wurden nach vollzogener Ueberwinterung mit vollkommen chlorophyllfreier Nahrung gefüttert. Zu diesem Zwecke dienten etiolierte Pflanzen, insbesondere Bohnen, die im Dunkeln gekeimt hatten und durch Begiessen mit Zuckerlösung bis zur Blattbildung gediehen waren, oder auch Filtrierpapierstückehen, die mit Stärke, Gelatine, Pepton und Eisensalzen imprägniert worden waren. Die Versuche wurden bis zum Herbste fortgesetzt, derart, dass die Schnecken etwa 1 Jahr lang chlorophyllfreie Nahrung erhalten hatten. Die Untersuchung ergab nun, dass bei solchen Tieren das Chlorophyll gänzlich aus der Leber verschwunden war [vergl. auch Mac Munn 94)].

Damit fallen natürlich alle Hypothesen über die biologische Bedeutung des "Enterochlorophylls" und seine angebliche Rolle bei der

Gewebsatmung \*\*).

7. Eisengehalt der Leber. a) Dastre und Floresco 84) machten die Beziehung der Leber wirbelloser Tiere zum Stoffwechsel des Eisens zum Gegenstande einer genauen Untersuchung. Während bei den Wirbeltieren die "Eisenfunktion der Leber (Fonction martiale du foie)" hinter

<sup>\*)</sup> Das Spektrum des "Hepatochlorophylls" zeigte 4 Absorptionsbänder: I λ 670 — 646 im Rot

II, 611 — 596 im Rot
II, 611 — 596 , Orange
III, 548 — 530 , Beginne des Grün
IV, 524 — 507 , Blaugrün.
\*) Auch Mac Munn <sup>94</sup>) selbst neigt nunmehr der Ansicht zu, dass das "Enterochlorophyll" pflanzlichen Ursprunges sei: "If we change plant chlorophyll into the slightly acid modification by adding a little acetic acid and allowing it to stand some hours, the curve follows closely, in its maxima and minima, expressing of course the maxima and minima of absorption of light by the solution, the curve of Enterochlorophyll and Chaetopterin. The obvious conclusion, then, from these observations made by the beautiful method of spectrophotometry, is, that Enterochlorophyll is a Chlorophyll, which has been modified by some external agency acting upon it, such as a weak acid or a ferment, acting in a feebly acid medium. And I fear, we must look to the intestine of the Molluscs or the Crustaceans for its source. I am reluctantly compelled to adopt the view, as I had foundly hoped, that it is built in the gland itself from some other source.

derjenigen des Blutes und der Milz zurücksteht, und überdies durch eine andere Funktion, nämlich die hämolytische, maskiert wird, scheint sich bei Wirbellosen, soweit dieselben kein hämoglobinhaltiges Blut besitzen, die weitaus grösste Menge des im Körper vorhandenen Eisens in

der grossen Verdauungsdrüse, der "Leber", anzuhäufen.

Da die hier in Betracht kommenden absoluten Mengen von Eisen sehr gering sind, erforderte die Untersuchung die Benutzung eines besonderen analytischen Verfahrens der quantitativen Eisenbestimmung. Die angewandte Methode war diejenige von Lapicque\*), welche auf einer kolorimetrischen Bestimmung des Rhodaneisens beruht Werfahren Das Verfahren wurde mit Hülfe gewichtsanalytischer und volumetrischer Eisenbe- Methoden kontrolliert und erwies sich als zuverlässig. Es gestattet die stimmung exakte Bestimmung von Eisenmengen, die sich sonst einer quantitativen Untersuchung entziehen.

Der Vorgang bei der Analyse ist folgender: Etwa 10 g des frischen oder 2 g des trockenen Organes werden in einen vorher tarierten, etwa 125 ccm fassenden Rundkolben aus böhmischem Glase hineingewogen. Man setzt 10 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erhitzt vorsichtig über freier Flamme, bis alles Wasser vertrieben ist und die Substanz sich gelöst hat. Man lässt die dunkelgefärbte Flüssigkeit erkalten, setzt dann etwas reine Salpetersäure hinzu und erhitzt neuerlich, bis Entfärbung erfolgt. Man lässt die nunmehr hellgelbgrüne Flüssigkeit neuerlich erkalten, setzt vorsichtig Wasser zu und kocht wiederum, bis sich das am Boden abgesetzte Krystallpulver gelöst hat. Man bringt dann die klare Flüssigkeit in einen Messkolben, füllt auf 30 ccm auf und setzt 5 ccm einer Rhodanammoniumlösung (10 %) zu. Die so erhaltene rote Lösung von Rhodaneisen wird mit einer Rhodaneisenlösung von bekanntem Gehalte kolorimetrisch verglichen. Die zum Vergleiche erforderliche Eisenlösung wird derart hergestellt, dass 0,5 g Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst werden; die Lösung wird auf 1 Liter aufgefüllt und dann noch zehnfach verdünnt. 20 ccm der Flüssigkeit enthalten 1 Milligramm Eisen und werden mit 5 ccm der Rhodanlösung versetzt. Zum Zwecke des kolorimetrischen Vergleiches bedienten sich Dastre und Floresco eines Kolorimeters von Laurent, bei dem die Dicke der von den Lichtstrahlen passierten gefärbten Schicht durch Verschiebung eines Rohres nach Belieben verändert und auf 1/2 mm genau abgelesen werden konnte.

b) Die Analysen ergaben, dass die Leber der Cephalopoden 25mal, diejenige der Lamellibranchiaten und Gastropoden 4-6mal mehr Eisen enthält, als die Gesamtheit des übrigen Körpers \*\*).

Da das Molluskenblut im allgemeinen Kupfer, jedoch keine nennenswerten Eisenmengen enthält, kann weder die Eisenaufspeicherung noch

\*\*) 1 g des trockenen Gewebes enthielt Milligramme Eisen:

VIOLENTE CICIODOL	Citation District Control of the Con				
	Leber	Rest des Körpers			
Octopus	0,52	? -			
Sepia	0,52	0,02			
Ostraea	0,11	0,02			
Pecten jacobaeus	0,27-0,47	0,04			
Helix pomatia	0.10	0,02			
Helix hortensis	0.15	0.02			

Kolori-

<sup>\*)</sup> Lapique, Observations et expériences sur les mutations du fer chez les vertébrés. Thèse Paris, 1897.

die Pigmentbildung der Leber in Beziehung zum Blutfarbstoff gebracht

werden, wie dies betreffs der Wirbeltiere vielfach geschieht.

Der Vergleich des Eisengehaltes der Schneckenleber einerseits im Eisengehalt Sommer, andererseits während des Winterschlafes, wo jede Nahrungs-schneckenaufnahme seitens der eingedeckelten Tiere ausgeschlossen ist, ergab keine leber und auffallende Unterschiede.

Auch das Lebersekret der Schnecken wurde auf seinen Eisengehalt untersucht. Unter dem Diaphragma, mit dem überwinternde Schnecken ihr Gehäuse abschliessen, findet sich ein schwarzer Ring, von den nach dem Verschlusse erfolgten Darmentleerungen herrührend. Die entleerten Eingeweide füllen sich allmählich mit Lebersekret, das man nach Eröffnung des Tieres sammeln kann. Es besteht aus einer konsistenten Masse von schön orangeroter Farbe ("Helicorubin" Krukenberg's) und giebt nicht die Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaktion. Quantitative Eisenbestimmungen ergaben, dass das getrocknete Lebersekret dreimal mehr Eisen enthält (0,45 mg in 1 g der Substanz), als die getrocknete Leber (0,15 mg).

c) Die Vermutung, dass der Eisengehalt der Leber abhängig sei von der Genitalfunktion (Eiablage etc.), vielleicht auch von der Schalenbildung, entbehrt einstweilen einer experimentellen Begründung.

Dastre und Floresco stellen die Hypothese auf, die Rolle, die Physiolodas Eisen in der Leber spiele, hänge zusammen mit den oxydativen bedeutung Leistungen dieses Organes. Das Eisen sei durch seine Fähigkeit, aus des Eisens der Oxyd- in die Oxydulform überzugehen, zur Einleitung von Oxy- Leber dationen in hohem Grade befähigt.

Eine Diskussion dieser Hypothese wäre nur dann möglich, wenn unsere Kenntnisse hinsichtlich der oxydativen Vorgänge bei wirbellosen Tieren viel weiter vorgeschritten wären, als dies gegenwärtig der Fall ist. Unter Anwendung des von Martin Jacoby\*) für die Isolierung oxydativer Fermente ausgearbeiteten Verfahrens, dürfte es nicht allzu schwer gelingen, über die Frage ins klare zu kommen, ob das in der Leber niederer Tiere abgelagerte Eisen denn wirklich bei der Einleitung der Oxydationen irgend eine wesentliche Rolle spiele.

Aus den Untersuchungen von Heckel, Cuénot u. a. ergiebt sich. dass der Leber niederer Tiere in hohem Grade die Fähigkeit zukomme, aus dem Darm resorbierte Stoffe aller Art, wie Metalle, Farbstoffe, Gifte, festzuhalten ("Fonction d'arrêt" s. u.), und es liegt daher der Gedanke wohl nicht allzu fern, die in der Leber gefundene Eisenanhäufung entstamme einfach den kleinen, in den Nahrungsstoffen enthaltenen und beharrlich festgehaltenen Mengen dieses Metalls, denen man in diesem Falle eine lebenswichtige physiologische Funktion natürlich nicht zuzuschreiben brauchte.

Es sei noch hinzugefügt, dass Carazzi<sup>81</sup>), der an Austern Versuche über Eisenresorption ausführte, feststellen konnte, dass das Eisen von den Epithelien des Mundes, des Pharynx und des Oesophagus, nicht aber von denjenigen des Magens und des Darmes aufgenommen werde, um dann durch Vermittelung von Wanderzellen nach der Leber zu gelangen.

<sup>\*)</sup> Martin Jacoby, Ueber das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber und Nebenniere. Zeitschr. f. physiol. Chemie 30, p. 135, 1900.

Gallensäuren

8. Extraktivstoffe der Molluskenleber. a) Gallensäuren. Aeltere Autoren hielten, wie bereits erwähnt, die Verdauungsdrüse der Mollusken, sowohl ihrer Funktion als ihrer chemischen Zusammensetzung nach, für durchaus gleichwertig mit der Wirbeltierleber. So glaubte Will<sup>5</sup>) durch den positiven Ausfall der Pettenkofer'schen Probe Gallensäuren in der Schneckenleber nachgewiesen zu haben. Doch betonte bereits Carl Voit<sup>11</sup>), dass die genannte Probe die sorgfältige Entfernung jeder Spur von Fett und Eiweiss erfordert, wenn man Irtümern entgehen will, und dass die Leber der Perlmuschel ebensowenig Gallensäuren, als Gallenfarbstoffe enthält.

Krukenberg<sup>27,47</sup>) extrahierte zahlreiche Schneckenlebern mit kochendem Alkohol, filtrierte durch Tierkohle, dampfte ein, nahm den Rückstand in ein wenig absolutem Alkohol auf und fällte mit Aether;

der Niederschlag gab keine Pettenkofer'sche Probe.

Derselbe Autor kochte zahlreiche Mytiluslebern mit Wasser aus und fällte die Extraktionsflüssigkeit zuerst mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat. Der erstere Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht, doch ging kein glykocholsaures Blei, und überhaupt kein Bleisalz in Lösung; die Gegenwart von Glykocholsäure konnte also ausgeschlossen werden. Ebensowenig gelang es, in der mit basischem Bleiacetat erhaltenen Fällung Taurocholsäure nachzuweisen.

Später haben noch Griffith 61), Frenzel 65) u. a. die Lebern von Cephalopoden, Aplysien und anderen Mollusken auf Gallensäuren unter-

sucht, und zwar stets mit negativem Erfolge.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die für die Wirbeltierleber charakteristischen Bestandteile, nämlich Gallensäuren und Gallenfarbstoffe in der Molluskenleber fehlen.

Taurin

b) Taurin. Wie später ausführlich auseinandergesetzt werden soll, finden sich in den Muskeln mancher Mollusken grosse Taurinmengen, derart, dass es genügt, die zerkleinerten Muskeln mit Wasser auszukochen und die Lösung eindunsten zu lassen, um eine reichliche Krystallisation von Taurin zu erhalten. Bereits Karsten<sup>3</sup>) giebt an, die Leber der Miesmuschel enthalte Taurin.

Krukenberg 35) kochte die Lebern verschiedener Mollusken mit Wasser aus, dampfte ein und extrahierte den Rückstand mit Alkohol. "Es blieb in diesen Fällen meist nadelförmig ausgeschiedenes Taurin zurück, als welches sich die langen Spiesse weiterhin durch ihr Verhalten gegen Mineralsäuren und Aether dokumentierten." Krukenberg giebt an, in allen auf Taurin untersuchten Molluskenlebern (Doriopsis, Turbo, Cassidaria, Mytilus, Ostraea) grössere oder kleinere Mengen davon gefunden zu haben; eine exaktere Identifizierung der chemischen Natur der gefundenen Krystalle scheint er nicht für notwendig gehalten zu haben.

Krukenberg meint, der Schwefel des Taurins, welches massenhaft die Gewebe der Mollusken erfüllt, gehe im Organismus in Schwefelsäure über. Aus dieser Quelle könnten die erheblichen Schwefelsäuremengen stammen, die im Speichel gewisser Mollusken (Dolium galea) auftreten.

Harnstoff

c) Harnstoff. Der vorgenannte Autor glaubte, in den Lebern gewisser Mollusken erhebliche Mengen Harnstoff gefunden zu haben. Beim Eindampfen des alkoholischen Extraktes aus Lebern der Muschel Arca Noae erhielt er einen Krystallbrei: "dass es vorwiegend Harnstoff war, welcher sich ausgeschieden hatte, ergab sich aus folgenden Reaktionen: die langen vierseitigen, an ihren Enden durch je 1 oder 2 Flächen abgeschlossenen Säulen lösten sich leicht in Wasser und Alkohol, waren dagegen in Aether unlöslich. Die mit Salpetersäure vorsichtig eingedampfte, wässrige Lösung hinterliess salpetersauren Harnstoff in Form hexagonaler Tafeln, welche stellenweise miteinander verbunden waren. Bei stärkerem Erwärmen über freier Flamme zerlegten sich die Krystalle."

"In dem alkoholischen Leberextrakte von Turbo rugosus und Mytilus galloprovincialis waren gleichfalls geringe Mengen von Harnstoff mittelst des Mikroskops und durch die angegebenen Reak-

tionen nachzuweisen."

Das Vorkommen von Harnstoff in Molluskenlebern wäre um so bemerkenswerter, als diese Substanz, wie später auseinandergesetzt werden soll, kein Exkretionsprodukt des Molluskenorganismus zu sein scheint. Doch bedürfen die betreffenden Angaben Krukenberg's dringend einer Nachprüfung, da die zur Charakterisierung des Harnstoffs aufgeführten Merkmale durchaus keine solchen sind, die eine Verwechselung mit anderen Substanzen ausgeschlossen erscheinen lassen.

d) Max Levy 74) erhielt durch Fällung des wässrigen Extraktes Basische von Schneckenlebern mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag, der sich in heisser verdünnter Salpetersäure löste. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Nadeln ab, die der Autor für Hypoxanthin-Silbernitrat hält.

Durch Fällung eines ebensolchen Extraktes mit Phosphorwolframsaure erhielt Levy einen anscheinend aus basischem Produkt bestehenden Niederschlag. Nach Zerlegung desselben gaben Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Goldchlorid krystallinische Fällungen, die jedoch wegen ihrer Spärlichkeit nicht näher untersucht wurden.

9. Die Molluskenleber als Schutz- und Exkretionsorgan. Cuénot muss man annehmen, dass die Molluskenleber ein Schutzorgan bildet, das schädliche, mit der Nahrung aufgenommene Stoffe zurück-

halt und am Uebertritt in die allgemeine Zirkulation hindert.

Die Retention körperfremder Substanzen in der Leber lässt sich Fütterungs. zeigen, wenn man dem Wasser, in dem Pulmonaten leben, irgend einen Farbstoff zusetzt. Die Schnecken nehmen dann gleichzeitig mit den Algen, die ihnen als Nahrung dienen, ein wenig von dem Farbstoffe auf. Nach einigen Tagen findet man die Leber stark gefärbt und zwar begegnet man dem Farbstoff, je nach seiner Natur, entweder in den "Leberzellen" oder in den "Fermentzellen", oder in den "cyanophilen" Zellen (einer von früheren Autoren nicht beschriebenen Zellenart). Cuénot behauptet, dass man auch bei langer Beobachtungsdauer niemals auch nur eine Spur des Farbstoffes in das Blut übertreten sieht, dass derselbe vielmehr wieder seiner gesamten Menge nach in das Lumen des Verdauungskanales gelange.

Dass die letztere Angabe keine allgemeine Gültigkeit für alle Mollusken habe, ergibt sich schon aus Versuchen von Heckel<sup>20</sup>), der Exemplare von Sepia monatelang mit Fleisch, dem Krapp beigemengt war, fütterte und schliesslich in dieser Art eine Rotfärbung der Rücken-

schulpe dieser Cephalopoden erzielte.

b) Nach Cućnot macht die Schutzwirkung der Leber ("Fonktion schnecken d'arrêt") es den Schnecken möglich, sich von Aconit- und Digitalis-Pflanzen. Pflanzen, von Euphorbien, sowie auch von giftigen Schwämmen zu nähren, ohne Schaden zu nehmen. Es wird behauptet, dass manche Fälle von Vergiftung, die bei Menschen nach Genuss von Schnecken beobachtet worden sind, in der Art zu erklären wären, dass die Schnecken vorher giftige Pflanzen gefressen hätten. Sollte sich dies wirklich so verhalten, so wäre, wie der genannte Autor hervorhebt, der Volksgebrauch, die Schnecken, bevor man sie isst, längere Zeit hungern zu lassen, nicht unvernünftig, da die Thiere dadurch befähigt werden, aufgenommene Giftstoffe zu eliminieren.

Fütterungs versuche mit Metallen

Heckel's 20) Versuche ergaben jedoch, dass sich metallische Gifte durchaus nicht ausschliesslich in der Leber lokalisieren, wenn sie vom Verdauungstrakte aus beigebracht werden. So fand der genannte Autor nach langdauernder Fütterung von Schnecken (Helix, Zonites) mit bleikarbonathaltigem Mehl eine spezielle Lokalisation des Blei's im Centralganglien. Bei Miesmuscheln, die lange Zeit in kupfersulfathaltigem Wasser gehalten worden waren, fand sich das Kupfer gleichfalls in den Ganglien. Bei Bulimus porphyrostomus (einer Lungenschnecke) hatte sich nach Verfütterung von Chlorsilber allerdings reduziertes, metallisches Silber in der Leber, jedoch auch in den Hautgebilden abgelagert.

Cuenot 76) schreibt der Leber ausser ihrer "Fonction d'arrêt" auch noch eine exkretorische Funktion zu, die es ihr ermöglichen soll, schädliche, körperfremde Substanzen schnell zu eliminieren. Seine Anschauungen stützen sich auf den Befund, dass nach Injektion von Farbstoffen in die Leibeshöhle gewisse Gewebselemente der Schneckenleber (Fermentzellen und cyanophile Zellen) gefärbt erscheinen. sonstiges Material in Bezug auf diese physiologisch nicht uninteressante Frage nicht vorzuliegen scheint, muss dieselbe einstweilen für offen

gelten.

Beob-

10. Die Speichelsekretion der Gastropoden. a) Als Troschel<sup>8</sup>) Troschels im Jahre 1854 in Begleitung von Johannes Müller in Messina weilte, machte er an Dolium galea, der Fassschnecke, welche den grössten Schneckentypus des Mittelmeeres repräsentiert, eine Beobachtung, welche unter den Physiologen der damaligen Zeit nicht geringes Interesse und

Aufsehen erregte.

Troschel giebt von seiner Beobachtung nachstehende Schilderung: "Ich zerschlug an einem Exemplar von Dolium galea die dünne Schale und alsbald streckte das Tier sich selbst weit aus der Schale heraus und schob auch den Rüssel so weit aus dem Munde hervor, wie es anging. Der Rüssel erlangte so eine Länge von 6-7 Zoll, während er eine Dicke von etwa 1 Zoll behielt. Mit diesem Rüssel fuhr das Tier nach allen Seiten herum, als ob es sich vertheidigen wollte. ich den Rüssel nahe vor seinem abgestutzten, ein wenig trompetenartig erweiterten Ende mit 2 Fingern anfasste, um ihn in Augenschein zu nehmen, spritzte das Tier plötzlich und glücklicherweise ohne mein Auge zu treffen, einen dicken Strahl einer glashellen Flüssigkeit aus, der einige Fuss von mir auf den Fussboden des Zimmerz fiel. Auf den Kalkplatten, mit welchen das Zimmer ausgelegt war, sah ich sogleich die ganze Flüssigkeit zu einer schaumartigen Masse werden. Erstaunt rief ich Herrn Geheimrat Johannes Müller, der sich im Nebenzimmer befand, herbei und wir beide wollten nicht glauben, dass dies eine Säure sei, welche mit dem Kalk brauste."

Troschel sammelte nun das Sekret von einer grösseren Anzahl von Exemplaren von Dolium galea, indem er die Schnecken in ein Glas speien liess. Das Sekret wurde von Bödeker 9) in Göttingen analysiert, und es ergab sich, dass es neben  $0.4\,^{\circ}/_{\circ}$  Salzsäure so viel Schwefelsäure enthielt, dass, wenn man alle Basen als an Schwefelsäure gebunden ansah, noch 2,7% der ganzen Flüssigkeit als freie Säure übrig blieben.

Später ergab es sich, dass auch andere meerbewohnende Schnecken

einen sauren Speichel produzieren.

b) Die säurebereitenden Drüsen der Schnecken sind sämtlich Anhänge des vorderen Endes des Verdauungstraktes. Ihre Ausführungsgänge münden in die Buccalmasse (Kauapparat) und lassen sich durch einen ausstülpbaren Rüssel weit aus der Leibesmasse des Tieres herausstrecken. Die Speicheldrüsen liegen hinter dem Schlundring neben der Speiseröhre und die langen Ausführungsgänge verlaufen der Speiseröhre entlang. Bei Dolium, Cassis (Sturmhaube) und Tritonium (Tritonshorn) bestehen die Drüsen aus 2 Abteilungen; einer vorderen konsistenteren und einer rückwärtigen schwammigen Partie. Nach de Luca und Panceri 15) wäre jede der Speicheldrüsen eines ausgewachsenen Exemplars von Dolium mehr als hühnereigross und wiege etwa 70 g. Thatsächlich aber ist dasjenige, was die genannten Autoren als "Speicheldrüse" bezeichneten, ein schwammiges Reservoirgebilde für das Sekret; die eigentlichen Drüsen sind, im Vergleiche dazu klein und es ist erstaunlich, dass sie imstande sind, so grosse Sekretmengen zu produzieren [vergl. Maly 39) Schönlein 87)].

Troschel<sup>8</sup>) war der Meinung, die mit grosser Gewalt erfolgende Ausspritzung des Sekretes bei Dolium erfolge durch Kontraktionen der muskulösen Leibeswand, wodurch ein Druck auf die Drüsen ausgeübt werde. Panceri 16) wies jedoch darauf hin, dass die Tubuli, ausser von Kapillargefässen, auch von einem Netz von Muskelfasern umgeben seien und dass die ganze Drüse überdies eine muskulöse Hülle besitze. Dieser Muskelapparat dürfte eine hinreichende Erklärung für

die Gewalt bieten, mit der das Sekret ausgespritzt wird.

c) Ueber die Zusammensetzung des Speicheldrüsensekretes Zusammensetzung von Dolium galea liegen analytische Angaben von Bödeker<sup>9</sup>) (a), Preyer 12) (b) und de Luca und Panceri 15) (c, d, e) vor:

Speichels von Dolium

	а	b	c	d	e
freie Schwefelsäure	2,7%	4,88 %	$3,42^{\circ}/_{\circ}$	3,3 %)	4.05.07
gebundene Schwefelsäure		1,96 ,,	0,20 ,,	0,1 ,,	$4,05^{\rm o}/_{\rm o}$
Salzsäure	0,4 ,,	0,26 ,,	·— ·		_
gebundenes Chlor			0,58%	$0.6^{\circ}/_{0}$	0,02 %
Wasser	93,9%	$90,42^{\circ}/_{0}$	94,00 ,,	93,6 ,,	89,50 ,,
Rest	1,6 ,,	2,48 ,,	1,80 ,,	2,4 ,,	6,43 ,,
•	100,0 %	100,000%	100,00 °/0	100,00/0	100,000%

Alle diese Angaben stimmen darin überein, dass der Gehalt des Sekretes an freier Schwefelsäure ein sehr erheblicher ist und mehrere Prozente beträgt.

In auffälligem Gegensatze zu den angeführten analytischen Daten steht jedoch ein Befund von  $Maly^{39}$ ), demzufolge ein von ihm untersuchtes Speichelsekret von Dolium nur  $0.98\,^{\circ}/_{0}$  Schwefelsäure enthalten habe. Dass die Flüssigkeit in der That eine Mineralsäure in freiem Zustande enthält, konnte auch Maly bestätigen: Einige Tropfen des Sekretes mit Rohrzucker zur Trockne gedampft, gaben starke Schwärzung. Eine Lösung von Methylanilinviolett gab auf Zusatz eines Tropfens des Speichels eine blaue, auf Zusatz eines zweitens Tropfens eine grüne Färbung. Eine hellgelbe, Rhodankalium enthaltende Lösung von essigsaurem Eisenoxyd gab, mit wenigen Tropfen des Sekretes versetzt, sogleich die charakteristische Färbung des Eisenrhodanids.

Eine Nachprüfung der vorliegenden analytischen Angaben wäre sicherlich sehr wünschenswert. Leider scheint Dolium galea während der letzten Decennien im Mittelmeere so selten geworden zu sein, dass es schwer fallen dürfte, ausreichendes Versuchsmaterial zu beschaffen.

Entstehung der freien Schwefelsäure im Speichel c) Die Frage nach der Provenienz und dem Entstehungsmodus freier Schwefelsäure im Organismus von Gastropoden musste naturgemäss das Interesse der Physiologen in hohem Grade für sich in Anspruch nehmen.

Nachdem bereits *Panceri* <sup>16</sup>) die Frage diskutiert hatte, ob dem die Schwefelsäure des Dolium-Speichels von den Sulfaten des Meerwassers oder von oxydiertem Schwefel aus den Eiweisskörpern des Molluskenorganismus herstamme, führte *R. Maly* <sup>39</sup>) eine Reihe von Untersuchungen aus, um Anhaltspunkte zur Lösung des vorgenannten Problems zu gewinnen.

Er versuchte zunächst, ob nicht etwa durch Einwirkung von Phosphaten auf Gyps in vitro freie Schwefelsäure entstehen könne; etwa nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} {\rm CaSO_4 + Na_9HPO_4 = Na_9So_4 + CaHPO_4 } \\ {\rm 2\,(CaHPO_4) + CaSO_2 = Ca_8\,(PO_4)_2 + H_9SO_4;} \end{array}$$

doch fielen die Versuche negativ aus.

Weiters vermutete Maly, die Schwefelsäure entstehe durch Einwirkung von Oxalsäure auf Gyps. Nun wird allerdings das Calsiumsulfat von Oxalsäure leicht unter Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt; doch konnte weder im Speichel noch in irgend einem Gewebe auch nur eine Spur von Calciumoxalat aufgefunden werden.

Der vorgenannte Autor suchte nun im Organismus von Dolium nach irgend einer unoxydierten Schwefel enthaltenden Verbindung, durch deren Oxydation die Schwefelsäure leicht entstehen könnte, vermochte jedoch keine zu finden.

Schliesslich verwandte Maly viel Mühe auf Versuche, die feststellen sollten, ob nicht vielleicht die Kohlensäure unter gewissen günstigen Verhältnissen befähigt sei, Gyps unter Abspaltung freier Schwefelsäure zu zerlegen. Gypswasser wurde mit Kohlensäure gesättigt und gleichzeitig in Pergamentdialysatoren der Dialyse unterworfen, um etwa entstehender Schwefelsäure die Möglichkeit zu gewähren, sogleich herauszudiffundieren. Doch fielen die Versuche völlig negativ aus, auch als Maly Apparate konstruierte, die es ermöglichten, die Kohlensäure auf das Gypswasser im Diffusionsapparate unter starkem Drucke einwirken zu lassen.

Die Frage nach der Entstehungsart freier Schwefelsäure im Dolium-Speichel steht sonach noch immer offen und wird vermutlich so lange offen bleiben, als nicht eine verwandte und der experimentellen Bearbeitung leichter zugängliche Frage, nämlich diejenige nach der Provenienz freier Salzsäure im Magensafte der Wirbeltiere, ihre

Lösung gefunden hat.

d) Eine sehr auffällige, an den Speicheldrüsen von Dolium beob- Koblen-stureentachtete Erscheinung ist die, dass eine dem frisch getöteten Tiere entnommene Drüse beim Anschneiden aufschäumt, gleich einer ge- speichelöffneten Champagnerflasche. Diese auffallende Beobachtung, die zu allerhand Hypothesen Anlass gab, fand schliesslich eine einfache Erklä-Die Kohlensäureentwickelung entsteht dadurch, dass beim Anschneiden die in den Drüsenschläuchen enthaltene Schwefelsäure mit zahlreichen Kalkkörperchen, die im Bindegewebe der Drüse verstreut sind, in Berührung kommt und dieselben unter Bildung von Gyps und Entstehung freier Kohlensäure zersetzt. Schneidet man dagegen die Drüse erst einige Zeit nach dem Tode des Tieres an, so bemerkt man keine Gasentwickelung, da die Schwefelsäure bereits früher durch Diffusion aus den Tubulis in das Bindegewebe hineingelangt ist und eine allmähliche Zersetzung der Kalkkörperchen sich bereits vollzogen hat [De Luca und Panceri 15, 17)].

Die Untersuchung zahlreicher Mollusken ergab, dass das Vorkom-Verbreitetes men eines säurehaltigen Speichels unter den Gastropoden weit verbreisäuretet ist: Panceri 15, 17) fand ein saures Speichelsekret bei nachstehenden Speichels Arten:

Cassis sulcosa. Tritonium nodiferum, hirsutum, cutaceum, corrugatum, Cassidaria echinophora, Pleurobranchidium Meckelii. Pleurobranchus tuberculatus, testudinarius, brevifrons, Doris (stellata?), Murex trunculus, brandaris, Aplysia camelus.

Indem Panceri die durch Analyse des Speichels von Dolium galea gewonnenen Erfahrungen verallgemeinerte, meinte er, dass es sich in allen diesen Fällen um das Auftreten freier Schwefelsäure handle. Thatsächlich wurde in keinem Falle, ausser bei Dolium, der Nachweis des Vorkommens einer freien Mineralsäure geführt. Dagegen fand Speicheldrüsensekrete von Tritonium erhebliche Schönlein 87) im Mengen einer organischen stickstoffhaltigen Säure, die in allerjüngster Zeit von Henze 100) als Asparaginsäure erkannt worden ist.

Schönlein 87) gewann das Drüsensekret von Tritonium nodosum, Gewinnung dem bekannten Tritonshorn, in folgender Art: Das Gehäuse wurde auf- speichelgebrochen und das lebende Tier herausgenommen, eine Arbeit, die drüsen-sekrets von wesentlich erleichtert wird, wenn man den Tonus der sehr kräftigen Tritonium Muskulatur durch Erwärmen auf 30° und durch Injektion von Pelletierin Sodann wurden die rückwärtigen Speicheldrüsen, die zuweilen die Grösse einer Pflaume erreichen, herausgeschnitten, mittelst eines durchgezogenen Fadens suspendiert und elektrisch gereizt. Sogleich sammelten sich am unteren Ende der Drüse Tropfen eines klaren Sekretes an; die

Tropfenansammlung hörte auf, wenn die Reizung unterbrochen wurde. Nachdem die Reizung kein Sekret mehr lieferte, gelang es noch durch vorsichtiges Ausdrücken der Drüse, erhebliche Mengen eines von krystallinischen Partikelchen und Zellfragmenten getrübten Sekretes zu er-

halten, das beim Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte.

Trotzdem Tritonium sein Sekret, ähnlich wie Dolium, 1/2-3/4 m weit zu spritzen vermag, scheint es nicht zu gelingen, das Tier zu einer reichlichen Entleerung desselben willkürlich zu veranlassen. Henze 100) versuchte das Sekret in der Art zu gewinnen, dass er den hervorgestreckten Rüssel mit einer Pincette festhielt und einen Katheder einband; dieser wurde mit einer Gummiblase verschlossen und das Tier wieder in das Aquarium gesetzt; doch gelang es auch auf diese Weise nur sehr geringe Mengen des sauren Sekretes zu gewinnen, derart, dass man sich damit begnügen musste, die ausgeschnittenen Drüsen vorsichtig auszudrücken und das abfliessende Sekret aufzufangen.

Das vordere, alkalisch reagierende Speicheldrüsenpaar von Tritonium liefert kein krystallisierendes Sekret; dieses wird nur von dem

rückwärtigen Drüsenpaare produziert.

Asparaginsäure

g) Schönlein vermochte die Krystallmasse, in die sich das erstarrende Sekret alsbald verwandelte, wiederholt aus Wasser umzukrystallisieren. Er konstatierte, dass die in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslichen Plättehen aus einer organischen, stickstoffhaltigen Säure bestehen, die kohlensaures Kupferoxyd in der Wärme unter Austreibung von Kohlensäure und Bildung eines tiefblau gefärbten Kupfersalzes zu lösen vermag. Beim Abkühlen schied sich das Kupfersalz unter nahezu gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit in himmelblauen Nadelbüscheln ab. Die zum Teil von Drechsel ausgeführte Analyse ergab 22,25 % C, 3,36 % H und 31,41 % Cu. Nach Zersetzung der Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff wurde die freie Säure in Form von dünnen, annähernd rechtwinkligen Täfelchen erhalten.

Henze 100) gewann die Säure in folgender Art: Das Speichelsekret (von 5 Exemplaren von Tritonium herrührend) wurde durch Kochen von koagulierbaren Eiweisskörpern befreit, die heisse Flüssigkeit mit Kupferacetat versetzt, wobei sie eine tiefblaue Farbe annahm. Nach längerem Stehen fielen hellblau gefärbte Flocken aus, während die Flüssigkeit nur mehr schwach grünlich gefärbt erschien. Das in reinem Wasser sehr schwer lösliche Kupfersalz liess sich aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren und wurde so in schön blau gefärbten Nädelchen vom Ausschen des asparaginsauren Kupfers erhalten. Das Kupfersalz wurde in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das sich kolloidal abscheidende Schwefelkupfer setzte sich beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Bleioxyd ab und wurde abfiltriert. Aus dem eingeengten Filtrate schieden sich Krystalle ab, die einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden.

Die reine Säure wurde so in Gestalt rechteckiger, doppelbrechender, in Alkohol unlöslicher Täfelchen erhalten, die ohne Rückstand verbrannten und sich bei langsame: Erhitzen zwischen 240—300° zersetzten. Die Lösung erwies sich optisch aktiv und zwar linksdrehend. Die Analyse ergab, dass es sich um Asparaginsäure handle.

Aus der reinen Säure wurde das Kupfersalz durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd dargestellt. Die Analyse der über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung ergab die

Zusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NCu + 4 H<sub>2</sub>O.

Die Menge der im Speichelsekret von Tritonium nodosum auftretenden Asparaginsäure scheint sehr erheblich zu sein. Schönlein 73) erhielt aus einem Drüsenpaare von 9 g Gewicht nicht weniger als 0,4 g der krystallinischen Säure.

Auch aus dem Speichelsekrete anderer Schnecken (Tritonium parthenopaum und corrugatum, Cassis sulcosa) erhielt Schönlein kleine Mengen krystallinischer, organischer, sauer reagierender Verbindungen, die sich aus Wasser wiederholt umkrystallisieren liessen.

Leider fehlt es an Angaben darüber, ob die saure Reaktion des Speichels bei Tritonium u. s. w. ausschliesslich durch Asparaginsäure bedingt ist und ob das Sekret nicht gleichzeitig freie Mineralsäuren enthält. Auch wäre es nicht uninteressant, festzustellen, ob nicht in dem schwefelsäurehaltigen Speichel von Dolium galea gleichfalls Asparaginsäure oder eine andere Amidosäure vorkommt.

h) Schönlein gab der Meinung Ausdruck, die schnell erfolgende Peptonartige Krystallisation der schwer löslichen organischen Säure aus dem frisch entleerten Sekrete könne unmöglich durch Verdunstung des Wassers erklärt werden; es müsse sich vielmehr um Spaltung einer leichter löslichen, im nativen Speichel vorgebildeten Muttersubstanz handeln. Da in den Speicheldrüsen Kohlensäureentwickelung bemerkbar war und sich im Sekrete eine peptonartige Substanz fand, vermutete er, die Muttersubstanz zerfalle an der Luft in Pepton, Kohlensäure und in die organische Säure.

Da eine solche Spaltung die Mitwirkung von Fermenten vermuten liesse, und bei Ausschaltung von Fermentwirkungen ausbleiben sollte, entnahm Henze zur Prüfung der genannten Hypothese die Drüsen dem lebenden Tiere und warf sie sogleich in heisses Wasser. Doch auch in diesem Falle fand sich Asparaginsäure und Pepton.

Die Gegenwart eiweissverdauender Enzyme konnte in den Speicheldrüsen der Gastropoden nicht nachgewiesen werden\*). Immerhin verdient die Thatsache, dass die beiden im Speichel vorkommenden Produkte, Asparaginsäure und Pepton, Eiweissspaltungsprodukte sind, alle Beachtung und es ist zu hoffen, dass weitere Untersuchungen das vom allgemein-physiologischen Standpunkte interessante Problem der Entstehung dieser Substanzen aufklären werden.

i) Es erübrigt noch die Erörterung der Frage, welchen Nutzen Physiologische denn der säurehaltige Speichel den betreffenden Mollusken wohl ge-Bedeutung

dienstbar sei, erklärte schon Troschel<sup>8</sup>) für unwahrscheinlich. Panceri<sup>16</sup>) hielt es für ausgeschlossen, dass das Speichelsekret in den Magen gelange, da er bei Pleurobranchidien, trotz ihres sauren Speichels, im Magen völlig intakte, von aufgenommener Nahrung herrührende Skelettbestandteile aus kohlensaurem Kalk vorfand; auch suchte Kruken-

berg<sup>27</sup>) in den acidogenen Drüsen von Cassidaria vergebens nach Verdauungsfermenten.

des Sekretes währen möge. Dass das Sekret etwa durch Zufuhr von Enzymen der Verdauung

<sup>\*)</sup> Nach Griffiths 66) enthalten die "Speicheldrüsen" von Patella vulgata ein diastatisches Ferment.

Es besteht gegenwärtig wohl kein Zweifel darüber, dass die normale Abgabe des Speichels nach aussen erfolgt. Die mit grosser Gewalt erfolgende Ausspritzung bei dem ausserhalb des Wassers befindlichen Tiere hat ja bereits Troschel (an Dolium) beobachtet. Man kann jedoch, wie Panceri 16) angiebt, die Entleerung des Sekretes auch bei Tieren, die sich im Wasser befinden, hübsch beobachten, wenn man das Seewasser, in dem sich z. B. ein Pleurobranchidium aufhält, mit Lackmus blau färbt. Spontan giebt das Tier keine Säure ab; sobald man es aber reizt, indem man einen Fühler mit der Pincette fasst, sieht man sogleich rote Wolken in der blauen Flüssigkeit auftreten.

Troschel<sup>8</sup>) war der Meinung, dass die Säure im Speichelsekrete als Verteidigungsmittel dient. Gegen diese Auffassung wurde der Einwand geltend gemacht, dass die in Wasser gespritzte Säure infolge der eintretenden hochgradigen Verdünnung fast momentan ihre Wirksamkeit

einbüssen müsste.

Vermutlich hat Semon 72) mit der Annahme, die Säure des Speichelsekretes diene den Mollusken, um die Kalkskelette ihrer Beute chemisch

anzugreifen, das Richtige getroffen.

Semon beobachtete im Neapler Aquarium, dass Seewalzen und Seesterne die Lieblingsnahrung von Tritonium bilden. Er sah wiederholt, dass ein Tritonshorn Holothurien bewältigt, die nahezu ebenso gross sind, wie der Angreifer selbst, oder auch Exemplare von Asterias glacialis von gewaltiger Grösse und solcher Kraft, dass es für einen Menschen schwer fällt, sie von der Unterlage, an der sie sich mit ihren Saugfüsschen festklammern, loszureissen\*). Die Echinodermen sind teils durch solide Kalkpanzer, teils aber durch massenhaft in ihrer Haut angehäufte Kalkspicula geschützt und der genannte Autor hält es für unmöglich, dass sie bewältigt werden könnten, wenn nicht ihr Kalkskelett auf chemischem Wege zerstört würde.

Semon, der die saure Reaktion des Molluskenspeichels ausschliesslich auf die Gegenwart von Schwefelsäure bezog, überlegte die Frage, welchen Nutzen nun aber die Umwandlung des Calciumkarbonates in schwefelsauren Kalk bieten könne, da doch auch die letztere Verbindung in Wasser schwer löslich ist. Nun beobachtete er aber, dass sich das Kalkskelett eines Seesterns, der in schwefelsäurehaltiges Wasser gelegt worden ist, zwar nicht löst; während es aber früher nicht möglich war, das Skelett zwischen den Fingern zu zerbröckeln, gelingt es nunmehr leicht, dasselbe durch gelindes Reiben in ein feines Pulver zu verwandeln. Dementsprechend könnte der säurehaltige Speichel seine Wirkung entfalten: "Das Tier zerbröckelt die Oberfläche einer starken Skelettplatte, die es mit der Säure angeätzt hat; kommt es nun auf tiefere Stellen, auf welche die Säure noch nicht eingewirkt hat und wo daher der kohlensaure Kalk der Radula stärkeren Widerstand entgegensetzt, so lässt es aus den dicht neben der Radula gelegenen Oeffnungen der Ausführungswege der Säuredrüsen einige weitere Tropfen des Sekretes austreten. Diese Einrichtung bringt eine

<sup>\*)</sup> W. Preyer <sup>11</sup>) giebt an, dass Echinodermen durch die Säureausscheidung der Mecresschnecken veranlasst werden, die Saugfüsschen einzuziehen; infolgedessen können sie von der Unterlage abgelöst werden und sind nicht imstande, sich im Ocsophagus der Schnecken festzusaugen.

Ersparniss des ohnehin schon in grosser Menge erforderlichen Sekretes mit sich."

Semon war nun aber überrascht, zu sehen, dass verschlungene Skelettstücke, die ein Tritonium gelegentlich wieder ausgeworfen hatte, thatsächlich gar kein Calciumsulfat enthielten. Er erklärte dies durch die etwas erzwungene Annahme, der gebildete schwefelsaure Kalk falle schnell der Resorption anheim, um im Organismus neuerlich der Schwefelsäurebildung zu dienen.

Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse bietet sich für diesen Befund eine andere, ungezwungene Erklärung: Die saure Reaktion des Tritoniumspeichels ist eben, zum mindesten in erster Linie, nicht durch Schwefelsäure, sondern durch Asparaginsäure bedingt. Diese Säure, die befähigt ist, Karbonate unter Austreibung von Kohlensäure zu zersetzen und deren Kalksalz sich in Wasser leicht löst\*), dürfte sehr wohl imstande sein, die Kalkskelette von Echinodermen und anderen Tieren chemisch anzugreifen.

Angesichts des Umstandes, dass freie Asparaginsäure in reinem Wasser nur sehr schwer löslich ist, hebt  $Henze^{100}$ ) hervor, dass die Löslichkeit derselben in Meerwasser eine erheblich grössere ist; es können also immerhin konzentrierte Lösungen zur Wirkung ge-

langen \*\*).

Es dürfte nicht schwer fallen, die Annahme einer Einwirkung des sauren Molluskenspeichels auf Kalkteile durch den Nachweis der Bildung von leicht löslichem asparaginsauren Kalk bei der Fütterung von Tritonium mit Echinodermen sicherzustellen, und so die von Maly 39) geäusserte Vermutung zu widerlegen, dem sauren Speichelsekrete komme überhaupt keine Verwendung mehr zu, es sei nur als das Nebenprodukt irgend eines anderen für das Tier notwendigen Prozesses zu betrachten.

Die sich aufdrängende Frage, wieso es denn komme, dass der schwefelsäurehaltige Speichel von Dolium galea nicht das Gchäuse des Tieres selbst angreift, hat bereits Troschel durch den Nachweis beantwortet, dass die Schalen mit einem dünnen, schützenden Ueberzuge versehen sind. An verletzten Stellen giebt sich die beim Kontakt der Säure erfolgende Zersetzung auch wirklich sogleich durch Gasentwicklung zu erkennen. Wieso allerdings die Schleimhäute des Tieres befähigt sind, der starken Säure zu widerstehen, bleibt einstweilen ebenso unerklärt wie die Thatsache, dass die Pepsinsalzsäure der Wirbeltiere die lebende Magenschleimhaut nicht anzugreifen vermag.

11. Die Speichelsekretion der Cephalopoden. a) Ueber die Be-Beziehung zur ziehungen der Speicheldrüsen der Cephalopoden zu den Verdauungs- verdauung vorgängen gehen die Ansichten der Autoren weit auseinander. Bert 14) schrieb dem sauer reagierenden Speichel von Sepia officinalis verdauende Kraft zu. Jousset de Bellesme 33) fand die vorderen Speicheldrüsen der Cephalopoden ohne Wirkung auf Nährstoffe. Das Sekret

<sup>\*)</sup> Vergl. Gmelin, Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., 2. Bd. 357. \*\*) Simroth 18) fand auf den Azoren die Schalen der Muschel Venus cassina häufig mit kreisrunden Löchern versehen, wofür er die Schnecke Purpura haemostoma verantwortlich macht. Er meint, die Radula allein könnte das nicht leisten, dazu sei eine vorhergehender Anätzung der Schalen mit einer Säure erforderlich.

der hinteren Speicheldrüsen wäre zwar auch nicht imstande Eiweiss zu verdauen, sollte jedoch befähigt sein, das Sarkolemm der Muskeln zu lösen, derart, dass die Primitivbundel schnell auseinanderfallen, die einzelnen Muskelfasern aber intakt bleiben. Jousset schrieb demzufolge den Speicheldrüsen eine vorbereitende Rolle bei der Verdauung zu: ihr Sekret sollte die einzelnen Muskelfasern blosslegen und der Einwirkung der eigentlichen Verdauungssäfte zugänglich machen.

Krukenberg 27) sprach den Drüsen jede verdauende Funktion ab und meinte, die Aufgabe dieser Organe bestehe darin, durch Einspeichelung der Nahrung die Fortbewegung derselben innerhalb des

Verdauungstraktes zu erleichtern.

Bourquelot 49) vermochte bei sorgfältiger Nachprüfung die Angaben Jousset's nicht zu bestätigen. Er fand die Wirkung des sauren Cephalopodenspeichels auf Muskelfasern nicht stärker, als diejenige reinen oder ein wenig Salzsäure enthaltenden Wassers. Dagegen beobachtete er, dass das Sekret Milch zur Gerinnung bringt.

Griffiths 66), der, im Widerspruch mit allen anderen Autoren, dem Extrakte aus den Speicheldrüsen der Sepien eine alkalische Reaktion zuschreibt, giebt an, es sei ihm gelungen, aus diesem Auszuge durch Fällung mit Phosphorsäure und Kalkwasser, Extraktion des Niederschlags mit Wasser und Fällung mit Alkohol ein diastatisches Ferment zu

gewinnen\*).

Kürzlich gelang es R. Krause<sup>78, 80</sup>) an der zoologischen Station zu Neapel, das reine Speichelsekret lebender Cephalopoden zu gewinnen. Bei Octopus macropus, dessen hintere Speicheldrüse eine Länge von 4-5 cm und eine Breite von 1-2 cm erreichen, vermochte Krause eine Kanüle in den Speichelgang einzuführen. Längs des Ganges verlaufen zahlreiche Nerven, die mittels eines ziemlich starken Nervenstammes aus dem Buccointestinalganglion entspringen. Durch elektrische Reizung des vom Ganglion losgetrennten Nerven erhält man sofort eine lebhafte Sekretion.

Das so erhaltene Sekret ist eine tropfbare, nicht fadenziehende, eiweissreiche, durch Körnchen getrübte Flüssigkeit von meist saurer Reaktion \*\*), die 8-22 % feste Bestandteile enthält. Nach Krause ist das Sekret ohne Wirkung auf Stärke, vermag jedoch Fibrin bei schwach saurer Reaktion langsam zu verdauen. Bei Gegenwart von 0,1 % Salzsäure soll die verdauende Wirkung ganz sistiert sein.

Wie sich aus dem Gesagten ergiebt, lässt sich aus den widerspruchsvollen Litteraturangaben einstweilen kaum ein bestimmter Schluss auf die Mitwirkung des Cephalopodenspeichels bei der enzymatischen Verdauung ziehen. Auch die Angaben Krausc's sind nicht eindeutig,

\*\*) Nach Ida Hyde 83) giebt das Speichelsekret von Octopus vulgaris und Eledone auf Zusatz von Essigsäure ein fädiges Coagulum, nicht aber der Speichel von Octopus macropus. — Krause fand den Octopusspeichel stark sauer, I. Hyde

jedoch amphoter.

<sup>\*)</sup> Griffiths fand bei Destillation des Speichelsekretes von Sepia und Patella mit verdünnter Schwefelsäure im Destillate eine Substanz, die sich auf Zusatz von Eisenchlorid rot färbte. Das Bestreben, Analogien mit dem Chemismus der Wirbeltiere zu finden, veranlasste ihn, ohne weiteres die Existenz von Rhodanaten anzunehmen. Bekanntlich ist diese Reaktion sehr zahlreichen organischen Substanzen cigentümlich.

da ja die saure Reaktion des Sekretes die verdauende Wirkung des-

selben ungünstig beeinflussen müsste.

b) Man wird vielleicht die Hauptfunktion der betreffenden Organe Giftwirkung in einer ganz anderen Richtung zu suchen haben. Es liegen Angaben vor, die darauf hindeuten, dass der Speichel der Cephalopoden ein heftiges Gift enthält, welches diese Tiere befähigt, ihre Beute schnell wehrlos zu machen.

Oskar Schmidt 77) schildert die Art, wie sich der Octopus seiner Lieblingsnahrung, einer Krabbe, bemächtigt, in folgender Weise: "Sobald der Octopus die Krabbe (den Carcinus maenas) sich seiner Höhle nähern sieht, stürzt er sich über sie und bedeckt sie vollständig mit den ausgebreiteten Armen und der Armhaut. Die Arme strecken sich um das Opfer, so dass es sich nicht verteidigen kann. Etwa eine Minute lang sucht der unglückliche Krebs seine eingebogenen Beine zu bewegen, dann wird er ganz ruhig und der Octopus schleppt ihn in sein Versteck. Man sieht dann durch die Armhaut hindurch, dass die Krabbe in verschiedene Lagen gebracht wird, und nach einer Stunde ist die Mahlzeit beendet. Der Rückenpanzer ist leer und von den an dem Bruststück haftenden Eingeweiden getrennt; die Beine sind fast alle am Grunde abgebrochen. Die Beinmuskeln und ein Teil der Eingeweide sind verzehrt; aber kein Teil des Hautskeletts verletzt. Wie denn eigentlich der Octopus seine Beute tötet, wurde auch durch die Fütterung mit Krabben nicht klar."

Bereits vor längerer Zeit hatte Lo Bianco, der bekannte Konservator der zoologischen Station zu Neapel, Beobachtungen über die Art, wie ein Octopus seine Beute tötet, angestellt. Neuerdings wurden diese Beobachtungen von R. Krause 18) wieder aufgenommen. Dieser letztere berichtet darüber folgendes: "Setzt man zu einem Octopus, welcher 2-3 Tage gehungert hat, einen Krebs ins Bassin, so sieht man, wie sich der Pulp, wenigstens in vielen Fällen, sofort auf den Krebs stürzt, ihn mit seinen Armen umfasst und gegen die Mundöffnung presst, worauf 3—4 lebhafte Kontraktionen des ganzen Körpers erfolgen. Entfernt man jetzt rasch den Krebs aus der Umarmung des Pulpen, so macht er noch einige zuckende Bewegungen mit den Extremitäten und fällt dann leblos auf den Rücken. Selbst bei genauester Besichtigung mit der Lupe lässt sich nirgends an dem Körper des Krusters eine Verletzung entdecken. Ich stellte nun in dieser Richtung Versuche mit dem rein aufgefangenen Speichel von Octopus macropus an. Injiziert man einem Taschenkrebs einige Tropfen Speichel in das Abdomen, so stirbt das Tier fast augenblicklich unter ganz denselben Erscheinungen, wie sie oben beschrieben wurden. Es ist sogar noch nicht einmal nötig, dass das Sekret in die Bauchhöhle direkt eingeführt wird; der Tod tritt, wenn auch viel später, selbst dann ein, wenn man nur etwas Sekret gegen die Kiemen des Krebses anspritzt. Auch für den Frosch ist das Sekret der hinteren Speicheldrüsen von Octopus ein sehr intensives Gift. 1-2 ccm, in den Rückenlymphsack eingeführt, rufen nach 5-10 Minuten schon die heftigsten Vergiftungserscheinungen hervor, welche sich zunächst durch das Auftreten von Tetanus manifestieren. Derselbe hält einige Minuten an, um dann einer völligen Lähmung Platz zu machen."

Nach dieser Schilderung kann man wohl nicht daran zweifeln, dass die hinteren Speicheldrüsen der Oktopoden als giftbereitende Organe angesehen werden müssen. Bezüglich der chemischen Natur des Giftes fehlt uns leider jeder Anhaltspunkt.

Die Gegenwart einer toxisch wirkenden Substanz in dem Speichelsekrete schliesst natürlich andere Funktionen desselben keineswegs aus.

c) In allerjüngster Zeit haben *Bottazzi* und *Enriques* <sup>95</sup>) die Sekretionsverhältnisse der hinteren Speicheldrüsen von Octopus macropus vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus studiert, nachdem schon vorher *Ida Hyde* <sup>82</sup>) einige Versuche in dieser Richtung unternommen hatte.

Die erstgenannten Forscher verfuhren folgendermassen: Die Drüsen wurden, nach Unterbindung der Gefässe und des Ausführungsganges dem lebenden Tiere entnommen, schnell und sorgfältig, unter Vermeidung jeden Druckes mit Filtrierpapierstückehen abgetrocknet, zwischen zwei Uhrgläsern gewogen, sodann in eine Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt gebracht. Die Wände, welche die Säfte innerhalb der Drüsenzellen von der äusseren Flüssigkeit trennen, funktionieren angeblich als semipermeable Membranen; d. h. sie lassen Wasser, nicht aber Salze passieren; zum mindesten nicht in messbaren Mengen. Eine Zu- oder Abnahme des Gewichtes der in der Salzlösung befindlichen Drüse bedeutet also eine Aufnahme oder Abgabe von Wasser. Eine Zeitdauer von 3/4 Stunden genügt, um die Herstellung des osmotischen Gleichgewichtes herbeizuführen. Bleibt das Gewicht der Drüse unverändert, so heisst das soviel, als dass die Aussenflüssigkeit und die Flüssigkeit innerhalb der Drüsenzellen einander isotonisch sind.

Es ergab sich so, dass die dem Tiere frisch entnommene Drüse in Meerwasser oder in einer Kochsalzlösung von 3,4—3,5 % ihr Gewicht nicht ändert; aus einer verdünnteren (hypotonischen) Lösung nimmt sie Wasser auf, an eine konzentrierte (hypertonische) Flüssigkeit

giebt sie Wasser ab.

Es wurde weiters festgestellt, dass bei elektrischer Reizung der längs des Ausführungsganges verlaufenden Sekretionsnerven der osmotische Druck innerhalb der Drüsenzellen des in einer feuchten Kammer befindlichen Organes ansteigt. Befindet sich die Drüse in einem Gefässe mit Meerwasser, so hat die Reizung eine Aufnahme von Wasser in die Drüsenzellen zur Folge. Als Vergleichsobjekt diente bei diesen Versuchen die unter ganz gleichen Verhältnissen befindliche, jedoch nicht gereizte zweite Drüse desselben Tieres.

Die Autoren folgern aus dem Ansteigen des osmotischen Druckes der intracellulären Flüssigkeit während der Reizung, dass sich während der Drüsenthätigkeit Spaltungsprozesse vollziehen, derart, dass die Zahl der osmotisch wirksamen Teilchen zunimmt. Sie vermuten, es handle sich um hydrolytische Spaltung von Salzeiweissverbindungen unter

Freiwerden der Salze.

Bleibt die Drüse während der Reizung in situ, so kann keine Veränderung des osmotischen Druckes innerhalb der Drüsenzellen konstatiert werden. Offenbar wird jede Veränderung sogleich vom umspülenden Blute her ausgeglichen.

Die Aufnahme von Wasser in die Drüsenzellen bei der Reizung des isolierten Organes verrät sich bereits dem Auge. Nach *Ida Hyde* <sup>52</sup>) wird die Oberfläche der frisch präparierten und gereizten Drüse auf-

fallend trocken und höckerig. Dass es sich dabei aber wirklich um einen rein osmotischen Vorgang handle, kann allerdings nicht für sichergestellt gelten.

## Litteratur.

- 1) Valenciennes, Pharmakol. Centralblatt, 1841, p. 385.
- 2) Schlemm, De hepate ac bile Crustaceorum et Molluscorum. Berlin 1844.
- 3) Karsten, Disquisitio microscopica et chemica hepatis et bilis Crustaceorum et Molluscorum. Nova Acta Academiae Leopoldino-Carolinae, Serie 21, 1. Teil, 1845, p. 318-320.
- 4) Meckel, Mikrographie einiger Drüsenapparate der niederen Tiere. Müller's Archiv, 1846, . 11-12.
- 5) Will, Ueber die Gallenorgane wirbelloser Tiere. Müller's Archiv, 1848 p. 502-510.
- 6) Leydig, Ueber Paludina vivipara. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 2, 1850, p. 169.
- 7) Cl. Bernard, Recherches sur une nouvelle fonction du foie. Annales des sciences natur.,
- 3. Série, Bd. 19, 1853, p. 332-335.

  8) Troschel, Ueber den Speichel von Dolium galea, Journ. f. prakt. Chemie, 63, 1854, p. 170-179. Monatsber. der Berliner Akadamie, 1854, p. 486-494. Annal. d. Physik u. Chemie, 93, 1854, p. 614-623.
- 9) Bödeker u. Troschel, Pharmak. Centralbl., 1854, p. 771-774.
- 10) Cl. Bernard, Leçons de physiologie expérim., Bd. I, 1855, p. 70, 101-103 u. Bd. II, 1856, p. 489.
- 11) C. Voit, Anhaltspunkte für die Physiologie der Perlmuschel. Zeitschr. f. wiss. Zool., 10, 1860, p. 470-475.
- 12) W. Preyer, Ueber das für Speichel gehaltene Sekret von Dolium galea. Sitzungsber. der niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde in Bonn, 1866, p. 6-9.
- 13) Vulpian, Sur la présence de cristaux d'oxalate de chaux dans la tige crystalline de la Moule (Mytilus edulis). Compt. rend. soc. biol. (4), 4, 1867, p. 115-116.
- 14) P. Bert, Mémoire sur la physiologie de la Seiche. Comptes rendus, 65, 1867, p. 300 **—303.**
- 15) de Luca u. Panceri, Recherches sur la salive et sur les organes salivaires de Dolium galea. Compt. rend., 65, 1867, p. 577-579, 712-715. Ann. des sciences nat. Zool., Série 5, Bd. 8, 1867, p. 82-88.
- 16) Panceri, Nouvelles observations sur la salive des Mollusques gastéropodes. Annal. des science natur. Zool., Série 5, Bd. 10, 1868, p. 89-100.
- 17) Gli organi e la secrezione dell' acido solforico nei Gastropodi, con un appendice relativa ad altre glandole de medesimi. Atti della R. Accademia Napoli, IV, 1869, No. 10.
- 18) Clessin, Ueber den Einfluss kalkarmen Bodens auf die Gehäuseschnecken. Korrespondenzbl. d. zoolog,-mineral. Vereins in Regensburg, 26, 1872, p. 52 (citiert nach Barfurth, Arch. f. mikrosk. Anat., 22, p. 509).
- 19) Gartenauer, Ueber den Darmkanal einiger einheimischer Gastropoden. Strassburg, 1875.
- 20) Heckel, De quelques phenomènes de localisation minérale et organique dans les tissus animaux. Journ. Anat. et Physiol., 11, 1875, p. 553—607. Vergl. auch: De l'influence du régime colorant par la garance sur les Mollusques gastropodes. Ann. de la Soc. acad. de la Loire inférieure, 1873, 1. Semester.
- 21) Sorby, On the evolution of Haemoglobin. Quart. Journ. Micr. Science, 16, 1876, p. 76-85.
- 22) L. Frédéricq, La digestion des matières albuminoides chez quelques invertébrés. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, Série II, Bd. 46, p. 213-228. Arch. de Zool. expérim., 7, 1878, p. 397-399.
- 23) Sur l'organisation et la physiologie du Poulpe. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, Série II, Bd. 46, 1878, p. 761-762.
- 24) Recherches sur la physiologie du Poulpe commun (Octopus vulgaris). Arch. de Zool. expérim., 7, 1878, p. 578—581.
  25) Gegenbauer, Grundriss der vergleichenden Anatomie, 2. Aufl., 1878, p. 385.
- 26) Cadiat, Sur la structure du foie des invertébres. Gazette méd. de Paris, 1878, p. 170.
- 27) Krukenberg, Der Verdauungsvorgang bei einigen Cephalopoden und Pulmonaten. Untersuchungen d. physiol. Inst. Heidelberg, Bd. 2, 1878, p. 2.

- 28) Ueber die Enzymbildung in den Geweben und Gefässen der Evertebraten. Ibid., Bd. 2, 1878, p. 338-365.
- 29) Ueber die Verdauungsvorgange bei Cephalopoden, Gastropoden und Lamellibranchiaten. Ibid., Bd. 2, 1878, p. 402-417.
- 30) Notizen zur Litteratur über die vergleichende Physiologie der Nutritionsprozesse.
- Ibid., Bd. 2, 1878, p. 418—423. 31) Weitere Studien über die Verdauungsvorgänge bei Wirbellosen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 1. Abt., 1879, p. 58-60.
- 32) Jousset de Bellesme, Recherches sur le foie des Mollusques Céphalopodes. Compt. rend., 88, 1879, p. 304-306.
- 33) Recherches sur la digestion chez les Mollusques Cephalopodes. Compt. rend., 88, 1879, p. 428-429.
- 34) Cl. Bernard, Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux, 2, 1879, p. 47-141.
- 35) Krukenberg, Beiträge zur Kenntnis der Verbreitung des Harnstoffs und der Amidosäuren bei Wirbellosen, Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 32-34.
- 36) Longe et E. Mer, De la repartition du carbonate de chaux dans les tissus de l'Helix pomatia. Compt. rend. soc. biol. (7), 2, 1880, p. 189-193.
- 37) Krukenberg, Zur vergleichend-physiol. Behandlung der Glykogenfrage. Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 58-60.
- 38) Barfurth, Die Leber der Gastropoden, ein Hepatopankreas. Zool. Anzeiger, 3, 1880, p. 499-502.
- 39) Maly, Notizen über die Bildung freier Schweselsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden, besonders von Dolium galea. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. Wien, Bd. 81, II. Abt., 11. März, 1880, p. 376-386.
- 40) Krukenberg, Nachträge zu den vergleichend-physiol. Untersuchungen über die Ver-
- dauungsvorgänge. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 66—71. 41) Hazay, Die Molluskenfauna von Budapest. III. Biolog. Teil, Malakozoische Blätter von L. Pfeiffer. N. F., Bd. 4, 1881, p. 196-203 (citiert nach Krukenberg, Vorträge, s. u.).
- 42) Bizio, Ueber das Verhalten des Glykogens bei wirbellosen Tieren. Moleschott's Untersuchungen, 13, 1881, p. 28-33.
- Vergl. auch: Compt. rend., 62, p. 675 und 65, p. 175; ferner: Memorie de l'Istituto Veneto delle scienze, 6, p. 25 und Atti dell' Istituto Veneto, 3, p. 154.
  43) Vigelius, Ueber das sog. Pankreas der Cephalopoden. Zool. Anzeiger, 4, 1881, p. 431 -433
- 44) Vergleichend-anatomische Untersuchungen über das sog. Pankreas der Cephalopoden. Verh. kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Deel 22, 1881 (cit. Biol. Centralbl., 2, 1881, p. 173).
- 45) Bourquelot, Recherches relatives à l'action des sucs digestifs des Céphalopodes sur les matières amylacées. Compt. rend., 93, 1881, p. 978-980.
- 46) Recherches sur les phénomènes de la digestion chez les mollusques céphalopodes. Arch. de Zool. expér., II. Série, 3, 1882, p. 385-421.
- 47) Krukenberg, Untersuchungen bitterschmeckender Evertebratenlebern, resp. deren Sekrete auf Gallensäuren. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., 1882, p. 175-179.
- 48) Landwehr, Untersuchungen über das Mucin von Helix pomatia und ein neues Kohlehydrat (Achroglykogen) in der Weinbergschnecke. Zeitsehr, f. physiol. Chemie, 6, 1882, p. 74.
- 49) Bourquelot, Recherches relatives à la digestion chez les Mollusques cephalopodes.
- Compt. rend., 95, 1882, p. 1174--1176.
  50) Barfurth, Ueber den Bau und die Thätigkeit der Gastropodenleber. Arch. f. mikrosk. Anatomie, 22, 1883, p. 473-520.
- 51) Griffiths, A note on a peculiar excretory product found in the Liver of Sepia offici-
- nalis. Chem. News, 48, 1883, p. 37.
  52) Frenzel, Ueber die sog. Kalkzellen der Gastropodenleber. Biol. Centralbl., 3, 1884, p. 323.
- 53) Barfurth, Der phosphorsaure Kalk der Gastropodenleber. Biol. Centralbl., 3, 1884. P. 435.
- 54) Frenzel, Ueber die Mitteldarmdrüse der Mollusken. Arch. f. mikrosk. Anat., 25, 1885.
- p. 48-84. 55) Barfurth, Vergleichend-histochemische Untersuchungen über das Glykogen. Die Glykogenfunktion der Gastropodenleber. Archiv f. mikrosk. Anat., 25, 1885, p. 321-350.

- 56) Mac-Munn, Observations on the colouring matters of the so-called bile of Invertebrates. Proc. roy. Society, 35, 1883. p. 132-133.
- 57) Bonardi, Ueber die saccharifizierende Wirkung des Speichels und über das Leberglykogen bei einigen Landschnecken. Zool. Jahresber., 1883, III. Abt., p. 31.
- 58) Dell' azione dei succhi digestivi di alcuni Gastropodi terrestri sull' amido e sui saccharosi (citiert nach Frenzel, Mikrographie, s. u.).
- 59) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 3. Aufl., 1885, p. 510, 519, 531, 553.
- 60) Hammarsten, Studien über Mucin und mucinähnliche Substanzen. Pflüger's Archiv f. Physiol., 36, 1885.
- 61) Griffiths, Chemico-physiological investigations on the Cephalopod liver and its identity as a true pankreas. Chem. News, 51, 1885, p. 160. Vergl. auch: Chem. News, 48, p. 37. Journ. of the Chemical Society, 1884, p. 94. Proceedings of the Royal Soc. of Edinburgh, 13, 1884, p. 120-122 und 15, 1885, p. 336. 62) Krukenberg, Vergleichend-physiol. Vorträge, 1886, p. 62-65.
- 03) Yung, Contribution à l'histoire physiologique de l'escargot, 1887. Mémoires couronnés et Mémoires des savants étrangers, publiés par l'Acad. roy. de Bruxelles, 49, 1888, p. 1-116.
- 64) Griffiths, On the Nephridia and Liver of Patella vulgata. Proc. roy. Soc., 42, 1887, p. 392-394
- 65) Frenzel, Mikrographie der Mitteldarmdrüse der Mollusken. Nova Acta der kais. Leop,-Carol. deutsch. Akad. der Naturf., 48, 1888.
- 66) Griffiths, The Salivary Glands of Sepia officinalis and Patella vulgata. Proc. roy. Soc., 44, 1888, p. 327-328.
  67) Stahl, Pflanzen und Schnecken. Jenaische Zeitschr. f. Naturw., 22, 1888, p. 575.
- 68) Haseloff, Ueber den Krystallstiel der Muscheln nach Untersuchungen verschiedener Arten der Kieler Bucht. Inaug.-Diss. Kiel, 1888.
- 69) F. E. Schulze, Bau und Bedeutung des sogenannten Krystallstieles der Lamellibran-chiaten. Sitzungsber. der Ges. naturf. Freunde Berlin, 1890, p. 42-43 (citiert nach Zool. Jahresber., 1890).
- 70) F. Barrois, Le stylet crystallin des Lamellibranches. Rev. Biol. Lille, I, p. 124-141, 161-169, 263-271 und II, p. 209-229, 299-311, 351-356 (citiert Zool. Jahresber., 1890, Moll. 20).
- 71) W. Preyer, Die Schwefelsäureausscheidung bei Meeresschnecken. Naturw. Wochenschrift, Berlin, 5, 1890, p. 481-482 (citiert Zool. Jahresber., 1890).
- 72) Semon, Ueber den Zweck der Ausscheidung von freier Schwefelsäure bei Meeresschnecken. Biol. Centralbl., 9, 1890, p. 80-93.
- 73) Simroth, Bemerkungen zu Herrn Semons Aufsatz über die Ausscheidung freier Schwefelsäure bei Meeresschnecken. Biol. Centralbl., 9, 1890, p. 287.
- 74) M. Levy, Zoochemische Untersuchungen der Mitteldarmdrüse (Leber) von Helix pomatia. Zeitschr. f. Biol., 27, 1890, p. 398-414.
- 75) Rawitz, Ueber den feineren Bau der hinteren Speicheldrüsen der Cephalopoden. Arch. f. mikrosk. Anat., 39, 1892, p. 596-611.
  76) Cuénot, Études physiologiques sur les Gastéropodes pulmonés. Arch. de Biol., 12,
- 1892, p. 683.
  77) O. Schmidt u. W. Marshall, Brehm's Tierleben, 3. Aufl., Bd. 10, 1893, p. 265.
- 78) R. Krause, Die Speicheldrüsen der Cephalopoden. Centralbl. f. Physiol., 9, 1895, p. 273-277.
- 79) Brockmeier, Einige Mitteilungen über Mollusken; 2. die Kalkgewinnung der Landschnecken. Verh. der Ges. deutscher Naturforscher, 67, I, 1895, p. 112-113.
- 80) R. Krause, Ueber Bau und Funktion der hinteren Speicheldrüsen der Oktopoden.
- Sitzungsber. Akad. Berlin, 1897, p. 1085—1098.

  81) Carazzi, Ricerche sull' assorbimento di ferro nell' Ostrea edulis. Internat. Monatsschr. f. Anat. u. Histol., 14, p. 117—147. Vorl. Mitteilung: Monitore Zool. Italiano, 8, p. 117—119 (cit. Zool. Jahresber., Moll., 1897, p. 26—27).
- 82) Ida Hyde, Beobachtungen über die Sekretion der sog. Speicheldrüsen von Octopus macropus. Zeitschr. f. Biol., 35, 1897, p. 459-477.
- 83) W. Biedermann u. P. Moritz, Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. I. Ueber ein celluloselösendes Enzym im Lebersekret der Schnecken. Pflüger's Arch. f. Physiol., 73, 1898, p. 219-287.
- 84) u. 85) Dastre et Floresco, Fonction martiale du foie chez tous les animaux en général.
- Arch. de Physiol., Série 5, T. 10, année 30, 1898, p. 177—191.

  86) Pigments hépatiques chez les invertébrés. Ibid., p. 288—303. Vergl. auch: Compt. rend., 127, p. 932-935.

- 87) Schönlein, Ueber Säuresekretion bei Schnecken. Zeitschr. f. Biol., 36, 1898, p. 523

  -548.
- 88) Röhmann, Einige Beobachtungen über die Verdauung der Kohlehydrate bei Aplysien. Centralbl. f. Physiol., 13, 1899, p. 156.
- 89) W. Biedermann u. P. Moritz, Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. III. Ueber die Funktion der sog. Leber der Mollusken. Pflüger's Archiv f. Physiol. 75, 1899, p. 1—86.
- Dastre u. Floresco, Recherches sur les matières colorantes du foie et de la bile. Paris,
   G. Steinheil, 1899.
- 91) Contributions à l'étude des Chlorophylles animales du foie des Invertébrés. Compt. rend:, 128, 1899, p. 398—400.
- 92) Dastre, La Chlorophylle du foie chez les Mollusques. Journ. de Physiol. et de Pathologie générale, 1, 1899, p. 111-120.
- 93) Moritz, Ueber die Funktion der sog. "Leber" der Mollusken. Inaug.-Diss. Jena, 1899. 94) Mac Munn, On the gastric gland of Mollusca and Decapod Crustacea, its structure
- and function. Proc. roy. Soc., 64, 1899, p. 436—439.
  95) F. Botazzi u. Enriquez, Sulle proprietà osmotiche delle Glandole salivari posteriori dell'
  Octopus macropus (Dal Laboratorio di Fisiologia della Stazione zoologica di Na-
- poli.) Milano, Società Editrice Libraria, 1900. 96) Hédon, Dictionnaire de Physiologie p. Richet, Article "Digestion", Bd. 4, 1900, p. 939
- -941.
  97) C. A. Mac Munn, On the gastric gland of Mollusca and Decapod Crustacea, its structure and functions. Philosoph. Transactions, 193, 1900, p. 1-34.
- 98) H. Coupin, Sur les fonctions de la tige cristalline des Acéphales. Compt. rend., 130, 1900, p. 1214—1216.
- 96) F. Bottazzi, Contributions à la physiologie comparée de la digestion. Arch. ital. de Biol., 35, 1901, p. 317—326.
- Biol., 35, 1901, p. 317—336.

  100) M. Henze, Ueber das Vorkommen freier Asparaginsäure im tierischen Organismus.

  Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, Berlin, 34, 1901, p. 348—354.
- 101) E. Müller, Ein Beitrag zur Frage der Celluloseverdauung im Darmkanal. Pflüger's Arch. f. Physiol., 83, 1901, p. 619.
- 102) S. B. Mitra, The Crystalline Style of Lamellibranchia. Quart. Journ. Microsc. Science, 14, 1901, p. 591-602.
- 103) P. Enriquez, Il fegato dei Molluschi e le sue funzioni; Ricerche prevalmente microscopiche. Mitteil. d. Zool. Station Neapel, 15, 1902, p. 281.

## VII. Die Ernährung der Crustaceen.

1. Bau des Ernährungsapparates. Bei den Arthropoden begegnet man im allgemeinen einer starken Ausbildung des ektodermalen Anfangsund Enddarms, während der endodermale Mitteldarm nur eine relativ

Bei den Crustaceen führt der meist kurze Oesophagus in den

geringe Länge erreicht.

sackförmig erweiterten Vorderdarm (Kaumagen). Nur bei einigen Ordnungen weist der Vorderdarm Anhangsdrüsen auf, die, allerdings ohne ausreichende experimentelle Begründung, als "Speicheldrüsen" bezeichnet werden [Weber 18)]. Meist fehlen derartige Gebilde gänzlich. Der "Kaumagen" wird durch ein Chitingerüst gestützt; die Innenfläche trägt vielfach spitzzackige Chitinleisten, Stacheln und Borsten, die durch das Ineinandergreifen ihrer Bewegungen einen Kauapparat

Trotzdem der Eingang des Nahrungskanals von komplizierteren Fresswerkzeugen umgeben ist, die der Umwandlung von Gliedmassen ihre Entstehung verdanken, erscheint also ein Teil des Kauaktes in den

Kaumage

Vorderdarm verlegt. Plateau 54), der die Funktion dieses Apparates bei Carcinus maenas studierte, fand bei Verfütterung von rohem Fleisch, dass dieses nicht in Stücke zerschnitten, sondern zu langen Streifen zerrissen wird.

Die Chitinauskleidung des ektodermalen Darmabschnitts, des Anfang- und Enddarms wird bei den sich periodisch wiederholenden Ein Flimmerepithel ist nicht vorhanden; Häutungen abgeworfen. merkwürdigerweise werden Flimmerzellen im Organismus der Arthropoden gänzlich vermisst [vergl. Hertwig 58)].

In Aussackungen der Magenwand findet man bei gewissen dekapoden Crustaceen 2 Konkremente, die Krebssteine oder Krebsaugen, von deren wichtiger physiologischer Bedeutung später die

Rede sein soll.

Der Mitteldarm der Crustaceen ist lang gestreckt und mit Anhangsdrüsen versehen. Die letzteren können in den allerverschiedensten Stadien der Ausbildung vorhanden sein. Bei den Daphniden sind sie auf 2 einfache Blindsäckchen ("Leberhörnchen") reduziert, bei den Deka-

poden dagegen zu mächtigen Leberlappen entwickelt.

In der umfangreichen tubulösen Verdauungsdrüse (Leber) unterscheidet man nach Weber 18) "Fermentzellen" und "Leberzellen". Während die letzteren der Sitz von Pigmenten sind, produzieren die Fermentzellen der Dekapoden ein klares Sekret in Form von grossen Das Sekret der Drüse wird hauptsächlich von Inhalte der "Fermentblasen" losgelöster und in das Darmlumen gelangter Zellen geliefert [Frenzel 26)]. Die Repräsentanten verschiedener Ordnungen zeigen jedoch in dieser Hinsicht durchaus kein gleiches Verhalten. So fand Paul Mayer 24), der die Caprelliden (zu den Amphipoden, Flohkrebsen gehörig), zum Gegenstande einer sehr gründlichen Untersuchung machte, dass die Leber derselben einerseits Zellen mit Fetttropfen enthält, die den Weber'schen "Leberzellen" entsprechen, andererseits aber Zellen, die morphologisch den "Fermentzellen" unalog sind; diese enthalten ledoch keine wasserhelle Sekretblase, sondern einen konsistenten, nicht flüssigen Sekretballen, der sich sogleich intensiv färbt, wenn man einen frischen Leberschlauch in bismarkbraunhaltiges Seewasser bringt.

Bei manchen Crustaceen beobachtet man eine rythmische Aufnahme und Ausstossung von Wasser in und aus dem Enddarm, was als Hinweis auf eine respiratorische Funktion des letzteren ge-

deutet wird [vergl. Gegenbauer 7)].

Vom physiologischen Gesichtspunkte aus höchst bemerkenswert Parasitische erscheint die Ernährungsart gewisser parasitischer Crustaceen. So Crustaceen wird bei Sacculina Carcini, die zu den rhizocephalen Cirripedien gehört, die Körperform infolge ihrer parasitischen Lebensweise durch regressive Vorgänge derart vereinfacht, dass der Körper des ausgewachsenen Tieres im wesentlichen auf einen Genitalschlauch reduziert erscheint. Dieser trägt am rückwärtigen Ende eine Oeffnung, während der vordere Pol in Form eines kurzen Stieles wurzelförmige Ausläufer (Stomatorhizen) entsendet. Der Parasit findet sich meist an der Bauchfläche von Carcinus maenas. Die Stomatorhizen wachsen, nachdem sie die Haut durchsetzt haben, zu überraschender Länge und reichen Verästelungen aus: Sie umspannen zunächst den Darm und können sich längs desselben bis zum Öesophagus erstrecken. Man findet sie im Ge-

Leber

webe der Leber, der Genitaldrüse, der Sternal- und Scheerenmuskulatur, wogegen das Herz, die Kiemen und das Centralnervensystem interessanter Weise stets verschont bleiben. Die Stomatorhizen bestehen aus hohlen, von einer milchigen Inhaltsflüssigkeit erfüllten Röhren, die sich deutlich von dem umgebenden Gewebe abheben. Nebenbei bemerkt, können diese Röhren wiederum einen Parasiten — eine Saccharomyces-Art — beherbergen [Jourdain <sup>22</sup>)].

Unter ähnlichen biologischen Verhältnissen vollzieht sich die Ernährung der Laura Gerardiae, einer parasitischen Crustacee, welche auf der Antipathes (schwarze Korallen)-Art Gerardia heimisch ist. Der Zirkulationsapparat sendet seine letzten Verzweigungen mit Hülfe zahloser Würzelchen in das Gewebe der Gerardia ein und nimmt so, mit Umgehung des eigentlichen Verdauungsapparates, die Nährstoffe

direkt durch Endosmose auf.

Bei Betrachtung der Verdauungsorgane fällt einerseits die mächtige Entwickelung der "Leber" auf, andererseits aber das anscheinende Fehlen einer sichtbaren Mundöffnung. Im Darmrohre findet sich eine Anhäufung einer gelben Masse, die anscheinend aus dem Lebersekrete besteht. Die Leber, die in diesem Falle als Anhangsdrüse des Verdauungstraktes keine Bedeutung hat, da dieser unfähig ist, direkt Nahrung aufzunehmen, scheint kier eine exkretorische Aufgabe zu erfüllen [Lacaze-Duthiers 19)].

2. Das Sekret der Leber. a) Der Magen der dekapoden Crustaceen ist mit einer glänzenden, glatten Chitinhaut überzogen, die keine Flüssigkeit sezerniert. Dort jedoch, wo er sich verengt und in den Darm übergeht, münden die Ausführungsgänge der Leber, einer grossen, gelbbraunen aggregierten Drüse, die einen grossen Teil des Thorax ausfüllt. Der im Magen enthaltene Saft ist sonach als das Sekret der Leber anzusehen [Hoppe-Seyler 18]].

Magenfistel

Um dieses Sekret beim lebenden Tiere zu gewinnen, legte Stamati<sup>31</sup>) eine Magenfistel an. Er ging zu diesem Behufe derart vor, dass er den Panzer des Krebses (Astacus fluviatilis) vorsichtig im Bereiche einer kleinen Strecke entfernte und zwar an jener Stelle, die der sogenannten ersten Kammer des Magens entspricht. Die Muskulatur wurde auseinandergedrängt, eine kleine Incision gemacht, sodann eine an ihrem Ende erweiterte und mit einem verbreiterten Rande versehene Kanüle mit dem engeren Teile voraus in den Mund des Tieres eingeführt und durch den Oesophagus hindurch in den Magen geschoben, derart, dass sie in der Incision zum Vorschein kam. Nun wurde die Kanüle derart gestellt, dass der verbreiterte Rand sich gegen die Innenwand des Magens stützte und das Rohr nach aussen ragte; durch einen von aussen über die Kanüle geschobenen Kautschukring, der sich gegen den Panzer stemmte, wurde dieselbe in ihrer Lage fixiert und schliesslich der Rand der Wunde mit Kollodium verschlossen.

Die Tiere überdauerten den Eingriff anscheinend ohne wesentliche Schädigung ihrer allgemeinen Kondition und konnten wochenlang beobachtet werden. Durch Umdrehen der Tiere, derart, dass die Mündung der Kanüle nach unten zu liegen kam, gelang es ohne weiteres, jederzeit den "Magensaft" zu gewinnen.

b) Im Gegensatze zu den Angaben von Schlemm<sup>2</sup>), Lindner<sup>3</sup>), Verdauungsfermente Hoppe-Seyler 13) u. Krukenberg 15), denen zufolge das Lebersekret des Flusskrebses eine sauere Reaktion aufweist, fand Stamati den aus den Fisteln gewonnenen "Magensaft" niemals sauer, sondern meist deutlich alkalisch. Die Flüssigkeit vermochte Fibrin zu peptonisieren, Stärke zu verzuckern und Fett nach Verwandlung in eine Emulsion zu spalten. Eine gleiche Wirksamkeit hatten bereits vorher Hoppe-Seyler 13), Krukenberg 15, 16) und Cattaneo 30) in Bezug auf die wässerigen Leberextrakte und den Mageninhalt von Crustaceen festgestellt\*). Gruvel 39) behauptet, im Verdauungssafte von Cirripedien neben organischen Säuren die Gegenwart einer freien Mineralsäure erkannt zu haben, giebt jedoch nicht an, wie er sich denn davon überzeugt habe, dass es sich thatsächlich um eine solche handle.

Was nun speciell die Verdauung der Eiweisskörper betrifft, fand Hoppe-Seyler 18), dass der Magensaft des Flusskrebses rohes Fibrin ziemlich schnell, koagulierte Eiweisskörper langsamer verdaue, dass die Verdauung ohne vorausgegangene Quellung erfolge und dass sie bei 40 ° schneller von statten gehe als bei 15 °. Die Gegenwart einer Spur Salzsäure hat einen verlangsamenden Effekt; bereits bei Anwesenheit von 0,2 % Salzsäure erscheint die Verdauung sistiert.

c) Nach Krukenberg 15, 16) verhalten sich verschiedene Crustaceen hinsichtlich der Fermente in ihrem Lebersekrete sehr abweichend von- Krukeneinander. Angeblich findet sich:

bei Homarus vulgaris und Nephrops norvegicus nur Pepsin, kein Trypsin;

bei Eriphia spinifrons und Squilla mantis nur Trypsin, kein

bei Astacus fluviatilis, Palinurus vulgaris, Carcinus maenas, Maja verrucosa und squinado sowohl Pepsin als auch

Krukenberg behauptet also beispielsweise, das Lebersekret des Flusskrebses enthalte zwei verschiedene eiweissverdauende Fermente. Das "Pepsin" werde durch längere Digestion mit verdünnter Sodalösung bei 40°, das "Trypsin" umgekehrt durch verdünnte Salzsäure zerstört; er knüpft hieran die Bemerkung, die funktionelle Bedeutung des "Trypsins" sei hier unklar, da es bereits von dem sauren Mageninhalt zerstört werde.

Bei nüchterner Betrachtung dieser und ähnlicher Angaben und Reflexionen kann man sich wohl des Eindruckes nicht erwehren, dass eine an sich einfache Sache durch die bestehende Neigung, die objektive Beschreibung des Sachverhaltes durch Schlagworte zu ersetzen und überdies um jeden Preis eine Analogisierung mit den Verhältnissen bei höheren Tieren durchzuführen, unnötig kompliziert worden ist.

Man muss sich doch darüber klar sein, dass die Begriffe, "Pepsin" und "Trypsin" in der Physiologie der höheren Tiere formuliert worden sind, um für das gänzlich differente Verhalten der ferment-

<sup>\*)</sup> Die Angaben von Hoppe-Seyler beziehen sich auf Astacus fluviatilis, diejenigen von Cattaneo auf Palinurus, Homarus, Maja, Carcinus und Eriphia; Krukenberg untersuchte Astacus, Pinnotheres, Pagurus, Eriphia, Squilla, Nephrops und Homarus.

führenden Sekrete anatomisch gesonderter Drüsenarten einen kurzen sprachlichen Ausdruck zu besitzen. Es entspricht aber sicherlich nicht einer naiven und natürlichen Auffassung, wenn aus der einfachen Beobachtung, dass das Verdauungssekret eines niederen Tieres seine Wirksamkeit sowohl bei schwach saurer, als auch bei schwach alkalischer Wirksamkeit zu entfalten vermag, eine Lehre von der Koexistenz zweier sich gegenseitig vernichtender Fermente herauskonstruiert wird.

Der Vollständigkeit halber sei hinzugefügt, dass Krukenberg die Identität des "Homaropepsins" und des "Trypsins" von Astacus mit den analogen Fermenten höherer Tiere bezweifelt, da ersteres angeblich bei Gegenwart von Oxalsäure versagt und sich koagulierten Eiweisskörpern gegenüber unwirksam erweist, und da letzteres die Eiweisskörper nicht

bis zum Auftreten von Amidosäuren spaltet.

Es gilt hier das bezüglich der Eiweissverdauung der Mollusken Gesagte: Es empfiehlt sich, alle diese Angaben auf sich beruhen zu lassen, so lange nicht eine kritische Neubearbeitung dieses Gegenstandes vorliegt, die dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft entsprechend Rechnung trägt.

Cytase

d) Wie bereits früher auseinandergesetzt worden ist, entdeckten W. Bicdcrmann 50) und sein Schüler Moritz die Existenz eines Cellulose-lösenden Fermentes im Verdauungssekrete des Flusskrebses. Trotzdem Astacus fluviatilis im allgemeinen als Fleischfresser gilt, erscheint es sichergestellt, dass er sich bei mangelnder animalischer Nahrung auch mit vegetabilischer Kost begnügt. Da der Verdauungstrakt des Flusskrebses nicht nur Stärke sondern sogar auch Cellulose zu assimilieren vermag, ist es nicht weiter merkwürdig, dass das Tier gelegentlich mit Pflanzennahrung vorlieb nimmt.

Wirkung

e) Schliesslich möge eine bemerkenswerte Eigenschaft des Krebslebersekretes hier Erwähnung finden: Nach Angaben von Abelous und Blut- gerinnung Billard 51) vermag sowohl der Auszug aus der Krebsleber als auch der aus der herausgeschnittenen Leber direkt abfliessende Saft (Leberlymphe) die Gerinnung des Blutes zu hemmen; diese Wirkung macht sich ebensowohl der Krebshämolymphe als auch dem Wirbeltierblute gegenüber geltend. 10-20 Tropfen des Lebersaftes genügen, um die Gerinnung von 10 ccm Hundeblut zu verhindern. Bei intravenöser Injektion (etwa 1 ccm Saft pro Kilo Tier) vermag der Saft das Blut eines Hundes ungerinnbar zu machen. Dabei verfällt das Tier in eine tiefe Narkose; die Herzaktion erscheint geschwächt, der Blutdruck stark herabgesetzt und die Atmung verlangsamt. Meist gehen die Tiere im Laufe einiger Stunden in der Betäubung zu Grunde; das nach dem Tode entnommene Blut ist ungerinnbar. Die intraperitoneale Applikation des Krebslebersaftes hat keinen merklichen Effekt.

Die Wirkung des Krebslebersaftes kann nicht etwa auf einen Gehalt an Peptonen bezogen werden; solche sind in dem frischen Safte überhaupt kaum nachweisbar. Ebensowenig kann es sich um eine Fermentwirkung handeln, da der toxische Effekt durch Kochen des Saftes nicht gehindert wird.

Seit Heidenhain's bekannten Untersuchungen weiss man, dass die Krebsmuskeln eine Substanz enthalten, die einerseits lymphagog. andererseits aber gerinnungshemmend wirkt. Da diese Substanz nur bei intravenöser Applikation, nicht aber in vitro die Blutgerinnung zu hindern vermag, ist ihre Identität mit dem wirksamen Bestandteile des Lebersaftes wenig wahrscheinlich.

3. Die Resorption der Verdauungsprodukte. a) Da ein grosser Teil des Digestionstraktes der Crustaceen eine innere Chitinauskleidung trägt und daher von vornherein für eine resorptive Funktion kaum geeignet erscheint, musste sich den Physiologen die Frage aufdrängen, in welchem Teile des Verdauungsapparates sich denn eigentlich die Ab-

sorption der Verdauungsprodukte vollzieht.

Die Chitinbekleidung der Portio pylorica des Magens trägt zahl- Chitinhaare reiche lange und zarte Haare. Diese Gebilde waren es, die zunächst in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit auf sich zogen. Tursini 14) injizierte Kohlenpulver, gefärbtes Oel u. dgl. in den Magen von Krebsen und fand stets, nach kürzerer oder längerer Zeit, gefärbte Partikelchen im Inneren der hohlen Chitinhaare. Er gelangte infolgedessen zu der Annahme, diese Anhangsgebilde seien, ganz analog wie die Darmzotten höherer Tiere, dazu bestimmt, die Absorption von Verdauungsprodukten zu bewerkstelligen.

Johannes Frenzel<sup>27, 35</sup>) meinte, dass die zu resorbierenden Stoffe im Mitteldarme der Dekapoden nur eine sehr kleine Oberfläche, nämlich das Epithel des Darmrohres selbst, finden, da sie, wie er mit apodiktischer Bestimmtheit erklärte, "in dessen Anhänge, in die grosse Drüse (Leber) und in die dorsalen Schläuche nicht eintreten". Frenzel hielt es daher für wahrscheinlich, dass die Resorption im Vorder- und Enddarm eine wichtige Rolle spiele.

b) Dank den Arbeiten von de Saint-Hilaire<sup>36, 37</sup>) und Cuénot<sup>38, 45</sup>) Die Leber ist man aber bei den Crustaceen zu einer ähulichen Auffassung von Resorptionsder Wichtigkeit der Aufgabe gelangt, welche der Leber bei den organ Resorptionsvorgängen zufällt, wie sie für die Molluskenleber durch die Untersuchungen von Bicdermann und Moritz zur Gewissheit ge-

worden ist. Cuénot<sup>45</sup>) fütterte verschiedene Crustaceen (Astacus, Palaemon, Carcinus, Portunus) mit Fleisch, das mit Fuchsin gefärbt worden war, oder aber injizierte er vom Munde aus zähflüssige, Indigokarmin oder Methylgrün enthaltende Nährlösungen. Wurde der in voller Verdauung begriffene Krebs einige Tage später untersucht, so konnte festgestellt werden, dass neben der Strömung, welche das Lebersekret in den Magen leitet, auch noch eine solche existiert, welche die löslichen Verdauungsprodukte in die Leber hineinführt. Die Leberschläuche sind von einem Netze von Muskelfasern umsponnen, durch deren Kontraktionen die Strömungen erzeugt werden dürften. Während das Lebergewebe reichlich Farbstoff aufgenommen hatte, war bemerkenswerterweise der Darm in seiner ganzen Ausdehnung, also auch der Mitteldarm, ganz ungefärbt geblieben. Die Resorption war auf die allerdings kolossale Oberfläche der Leberschläuche beschränkt geblieben.

c) Zu ähnlichen Beobachtungen war bereits früher de Saint Hilaire 36) gelangt, indem er bei Flusskrebsen mit Hülfe einer in den Anus eingeführten und mit einer Pravaz'schen Spritze verbundenen Kanüle Farbstofflösungen in den Darm injizierte. Methylenblau wurde in Resorption beträchtlicher Menge in die Leber aufgenommen und darin festgehalten, Farbstoffen während Vesuvin gleichfalls aufgenommen wurde, sich jedoch dann im

Körper weiter verbreitete. Die so erzielte Methylenblauaufnahme ist eine echte intravitale Färbung. Eine Färbung der Drüse extra corpus gelingt nur sehr unvollkommen; dagegen erzielt man eine schöne intravitale Färbung, wenn man, nach Abtragung eines Panzerfragmentes, das Hepatopankreas (Leber) freilegt und sodann das lebende Tier in eine Methylenblaulösung einbringt. Die Leberzellen vermögen also den Farbstoff von beiden Seiten her aufzunehmen, ein Befund, der mit der Auffassung der Leber als Exkretionsorgan (s. u.) in Üebereinstimmung steht. Die intravitale Methylenblaufärbung verschwindet nach einiger Zeit wieder, offenbar infolge Umwandlung des Farbstoffes in eine farblose Substanz. Schneidet man das Organ nunmehr heraus, so färbt es sich nach einiger Zeit von der Oberfläche her wieder blau.

Resorption Peptonen

d) Um festzustellen, welche Rolle dem Darm bei der Resorption von Peptonen zufalle, trug de Saint-Hilaire bei Flusskrebsen die obere Partie des Panzers im Bereiche der Abdominalsegmente ab: dann wurde die über dem Darm verlaufende Aorta bei Seite geschoben, der Darm mit Hilfe einer Nadel umstochen und abgebunden, eine Peptonlösung injiziert und der Anus gleichfalls abgebunden. Auch nach 6-8stündigem Verweilen des Peptons im Darme konnte ein Uebergang desselben in das Blut niemals konstatiert werden, während dagegen eine Vesuvinlösung unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Leichtigkeit in die Körperflüssigkeiten überging.

Wurde der mit Pepton gefüllte und abgebundene Darm herausgeschnitten und in physiologische Kochsalzlösung gelegt, so führte er noch mehrere Stunden lang peristaltische Bewegungen aus. Doch auch nach 12 Stunden konnte kein Pepton in der umgebeuden Flüssigkeit nachgewiesen werden; auch war das Pepton aus dem Innern der Darmschlinge

nicht verschwunden.

Analog einem bekannten Versuche von Franz Hofmeister wurde ferner der Darm in kleine Stücke zerschnitten und 15-20 Stunden bei Zimmertemperatur oder 6-8 Stunden bei Brutofenwärme in einer peptonhaltigen physiologischen Kochsalzlösung belassen. In keinem Falle konnte ein Verschwinden von Pepton beobachtet werden.

De Saint-Hilaire gelangte so schliesslich zur Ueberzeugung, dass ebenso wie für Farbstoffe auch für die Eiweissverdauungsprodukte nicht der Darm, sondern die Leber als Resorptionsorgan anzusehen sei\*).

Fettresoption Mitteldarm

e) Dass man aber zu weit gehen würde, wenn man dem Mitteldarme der Crustaceen jedes Resorptionsvermögen gänzlich absprechen wollte, geht aus Versuchen hervor, die Hardy und Dongall 40, sowie auch Cuénot 15) über die Aufnahme von Fett angestellt hatten.

\*) Ueber die weiteren Schicksale der von der Leber aufgenommenen

Eiweissstoffe ist so gut wie nichts bekannt.

In der Mitteldarmdrüse (Leber) gewisser Isopoden (Idotea hectica) finden sich nach J. Frenzel<sup>28</sup>) eigentümliche Krystalloide, deren Vorkommen vom Ernährungszustande abhängig zu sein scheint, insofern sie bei hungernden Individuen nur spärlich auftreten, während die Leberzellen frisch gefangener Tiere davon strotzen. Es sind Doppelpyramiden des tetragonalen Systems, mit einem konstanten Mittel-kantenwinkel vom 135°. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien und werden von Jod gelbbraun gefärbt. In Wasser von 600 quellen sie unter Verlust ihres starken Lichtbrechungsvermögens. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass es sich um eiweissartige Substanzen handelt, die als Reservestoffe abgelagert worden sind. — Mit Bestimmtheit lässt sich dies aus den vorligenden Angaben nicht entnehmen.

Füttert man (nach Cućnot<sup>45</sup>) Krebse mit fettem Fleisch oder mit einem ölhaltigen Teige, so findet man, wenn man die Tiere nach 3 Tagen öffnet, Magen und Darm von einer fetthaltigen Emulsion erfüllt. Wird nun der Verdauungstrakt nach Behandlung mit Flemming'scher Lösung untersucht, so vermisst man jede Spur von Fett in den mit einer undurchdringlichen Cuticula versehenen Chitinzellen des Magens und des Enddarms. Dagegen erweisen sich (nach Färbung mit Osmiumsäure) sämtliche Epithelzellen des Mitteldarms von Fetttöpfchen durchsetzt; die letzteren finden sich im Protoplasma verteilt, lassen jedoch den innersten Teil der Zelle frei. Untersucht man den Darm hungernder Tiere, so findet sich in keiner Epithelzelle auch nur eine Spur von Fett. Durch Beobachtungen von Hardy und Dongall (10) an lebenden Daphnien wurde festgestellt, dass die Fettresorption bei diesen Tieren vorwiegend im vorderen Drittel des Mitteldarms erfolgt.

Bekanntlich sind über die Art der Fettaufnahme in das Darmepithel der Wirbeltiere die Ansichten geteilt. Die Einen glauben, dass die Tröpfehen des emulgierten Fettes direkt in die Epithelzellen eindringen, die Anderen dagegen sind der Ansicht, dass die Fette zunächst eine Spaltung erfahren, worauf die Spaltungsprodukte (Glycerin und Fettsäuren bez. Seifen) in gelöstem Zustande in die Zellen aufge-

nommen werden, um sich von neuem zu Fett zu vereinigen.

Cuénot schliesst sich in Bezug auf die Fettresorption der Crustaceen letzterer Ansicht an, da er den medialsten Teil der Darmepithelzellen stets frei von Fetttröpfehen fand, selbst wenn der ganze Darm davon erfüllt war.

Es ergiebt sich nun die Frage, was denn mit dem resorbierten Fette weiter geschieht. Bei den Wirbeltieren sieht man einen Uebergang des Fettes aus dem Darmepithel in die Chylusgefässe. Bei Crustaceen dagegen gelingt es zu keiner Zeit, auch nur ein Fetttröpfehen ausserhalb der Epithelzellen ausfindig zu machen. Nach längerer Zeit (nicht unter 4 Tagen) verschwindet das Fett aus den Zellen. Man muss wohl annehmen, dass sich wiederum eine Spaltung vollzieht und dass die Spaltungsprodukte in gelöstem Zustande in das Blut übergehen, um sich nach erfolgter neuerlicher Synthese anderswo abzulagern — vielleicht zum Teil auch in den Fettzellen der Leber\*).

Dass die weissen Blutkörperchen beim Fetttransporte im Organismus der Crustaceen eine sehr wichtige Rolle spielen, geht aus Beobachtungen Hardy's am Blute von Daphnien, von denen in einem
früheren Abschnitte die Rede war, unzweifelhaft hervor (vergl. I. Abschn.
4. Kapitel). Es wurde auch darauf hingewiesen, dass die durchsichtigen
Daphnien ein gutes Objekt bilden dürften, um die Vorgänge der Fettaufnahme und des Fetttransportes in ihrer Kontinuität durch direkte
Beobachtung zu verfolgen (vergl. Hardy und Dongall 40).

Die Ausdehnung des Mitteldarmes, die für die Fettresorption zur Verfügung steht, ist, je nach der Gattung, ausserordentlich variabel. So entfällt bei Astacus und Galathea auf den Mitteldarm nur etwa ein Zwanzigstel der gesamten Darmlänge, während bei den Paguriden der

<sup>\*)</sup> Der beschriebene Modus der Fettresorption wurde bei Astacus, Carcinus, Cancer, Portunus, Pisa, Eupagurus und Palämon beobachtet.

Mitteldarm etwa zwei Drittel der ganzen Ausdehnung des Verdauungstraktes umfasst und überdies durch eine reichliche Ausbildung von Blindschläuchen eine weitere Vergrösserung seiner Oberfläche erfährt. Für die Blindsäcke hat *Cucnot* ausdrücklich festgestellt, dass sie an der Fettaufnahme participieren; man wird aber schwerlich fehlgehen, wenn man überdies eine Beteiligung der Leberschläuche annimmt.

Schutzwirkung der Leber f) Aehnlich, wie gewisse Farbstoffe von der Crustaceenleber aufgenommen und festgehalten werden, scheint dies auch mit gewissen Metallen\*) zu geschehen. Heckel 10, 11) stellte auf Martinique (französische Antillen) Versuche mit Gecarcinus ruricola, einer Landkrabbe, an. Nach Verfütterung von Arsen in einer Tagesdosis, die allmählich von 5 cg auf 5 dg anstieg, fand er das Metall ausschliesslich in der Leber lokalisiert. Cuenot 15) meint, die Leber der Crustaceen, ebenso wie diejenige der Mollusken, bilde eine unüberwindliche Barriere für viele schädliche Stoffe. Die Krebse seien so imstande, sich von Substanzen (z. B. von faulem Fleische) zu nähren, die für viele andere Tiere schädlich wären.

Glykogen

4. Chemische Bestandteile der Crustaceenleber. a) Glykogen. Die Crustaceenleber enthält, zum Mindesten unter gewissen physio-

logischen Verhältnissen, reichliche Mengen von Glykogen.

Zur Darstellung desselben warf Vitzou<sup>23</sup>) die frisch entnommenen und zerkleinerten Lebern in kochendes Wasser unter Zusatz von ein wenig Tierkohle. Das opalescente Filtrat wurde durch Alkoholzusatz gefällt; der weisse flockige Niederschlag <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde lang mit konzentrierter Kalilauge gekocht, wobei Methylamin entwich; die Lösung sodann neutralisiert und wiederum durch Alkohol gefällt.

Das so dargestellte Glykogen ist ein weisses Pulver von süssem Geschmacke; es löst sich in Wasser; die opalescente Lösung nimmt auf Zusatz von Jod eine weinrote Färbung an. Durch Einwirkung diastatischen Speichelfermentes, sowie auch durch Kochen mit ver-

dünnter Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in Zucker\*).

Berechnet man das Reduktionsvermögen, das sich bei vollständiger Umwandlung eines Quantums Glykogen in Dextrose ergeben müsste, und setzt dieses gleich 100, so ergiebt sich, nach *Musculus* und *Mchring* für das bei der Umwandlung von Wirbeltierglykogen durch diastatisches Ferment thatsächlich enstehende Gemenge von Dextrose, Dextrin und Maltose ein Reduktionsvermögen von 36—46.

<sup>\*)</sup> Die Crustaceenleber enthält nach Dastre u. Floresco 48) nicht unerhebliche Eisenmengen. Es fanden sich in einem Gramm des trockenen Gewebes:

Hummer	Leber			Eisen
"	Blut	Spuren		
,,	Ovarium	,,		
11	Muskel	0,03	mg	Eisen
Krebs	Leber	0,20	,,	"
" Rest des	Körpers	0,05	,,	"

Bezüglich der physiologischen Deutung des Befundes vergl. die Angaben über die Leberfunktion der Mollusken.

<sup>\*)</sup> Nach Cl. Bernard 4, 5, 17) enthält die Crustaceenleber reichliche Zuckermengen, Vitzou <sup>28</sup>) dagegen fand darin nur ausserordentlich wenig Zucker.

Bei analoger Untersuchung ergab sich für das Glykogen der Krebsleber ein Reduktionswert von 33-46. Es erscheint daher die Annahme gerechtfertigt, dass die fermentative Spaltung des Glykogens aus der Crustaceenleber in analoger Weise erfolgt, wie diejenige des Wirbeltierglykogens — ein Umstand, der für die Identität beider Substanzen spricht.

Zur quantitativen Bestimmung des Glykogens in den Organen des Krebses bediente sich Kirch 28) des Brücke'schen Verfahrens. Nach Erschöpfung mit wiederholt erneuerten Portionen siedenden Wassers wurde noch mit sehr verdünntem Alkali extrahiert. Aus den vereinigten, durch Kaliumquecksilberjodid vom Eiweiss befreiten Extrakten wurde das Glykogen durch Fällung mit Alkohol niedergeschlagen, sodann in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, ge-

waschen und getrocknet.

Eine Reihe von Bestimmungen ergab für die Leber von Astacus fluviatilis einen Gehalt von  $0.27-0.48^{\circ}/_{0}$  Glykogen, für die Muskeln  $0.05-0.14^{\circ}/_{0}$ . Im Blute und in den Kiemen konnte nie Glykogen nachgewiesen werden, im Hoden nur zur Zeit der Neubildung von Samenelementen. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass der Crustaceenleber analog wie der Wirbeltierleber eine hervorragende "Glykogenfunktion" zukommt.

Das Wachstum der Crustaceen vollzieht sich nicht, wie bei anderen Tieren, innerhalb einer weichen Umhüllung; sie sind vielmehr von einem starren Panzer umschlossen und ein Wachstum wird nur dadurch ermöglicht, dass dieses Hinderniss periodisch beseitigt wird. Daher die Erscheinung der Häutung, die sich um so häufiger vollzieht, je lebhafter das Wachstum ist; während der Jugend folgen die Häutungen in den kürzesten Abständen aufeinander.

Claude Bernard 17) vermisste nun in den Intervallen zwischen den Häutungen das Leberglykogen, während es sich bei Krebsen, die zur Zeit der Häutung untersucht wurden, in reichlicher Menge fand. Die Arbeiten von Vitzou<sup>23</sup>) und Kirch<sup>28</sup>) haben nun allerdings ergeben, dass das Glykogen in der Leber niemals ganz fehlt; es kann aber nicht zweifelhaft sein, dass die Menge des Glykogens thatsächlich in hohem Grade von der Periodicität der Häutungen beeinflusst wird\*). Vier Monate vor der Häutung beträgt beim Flusskrebse der Glykogengehalt nur etwa 0,08% des gesamten Körpergewichtes; kurz vor der Häutung bereits 0,40 % und während der Häutung 0,82 % (Kirch).

Bei Crustaceen im Stadium der Häutung wurde ausserdem eine

starke Glykogenanhäufung im Bindegewebe des Darmes und des Panzers nachgewiesen. Von dem ursächlichen Zusammenhange dieser Erscheinung mit der Entstehung des Chitins soll bei Besprechung des

letzteren ausführlich die Rede sein.

Die mikrochemische Untersuchung ergab, dass sich das Leberglykogen vorzugsweise in den Epithelzellen findet, und zwar besonders reichlich an den Enden der Blindschläuche, dort wo die Zellneubildung erfolgt. Die Vermutung Hoppe-Scyler's, der Glykogengehalt der Cru-

<sup>\*)</sup> Es wurde dies ausser für Astacus auch für Carcinus, Platycarcinus und Maja konstatiert.

staceenleber könne durch den Gehalt derselben an amöboiden Zellen erklärt werden, trifft keinesfalls zu.

Der Umstand, dass Fütterung mit reinem Fibrin Glykogenanhäufung in der Crustaceenleber verursacht, spricht für die Provenienz dieses

Kohlehvdrates vom Eiweiss.

Fett

b) Fett. Unsere Kenntnisse hinsichtlich der Fette niederer Tiere sind höchst mangelhaft. Die hierüber vorliegenden Augaben sollen in einem späteren Artikel im Zusammenhange behandelt werden. Hier möge nur eine Untersuchung des Leberfettes einer von den Neu-Hebriden herstammenden Landkrabbe (Birgus latro) Erwähnung finden. Die Ergebnisse derselben sind insofern nicht ohne Interesse, als sie zeigen, dass man hier ganz anders geartete chemische Verhältnisse antrifft, als man bei Wirbeltieren zu finden gewohnt ist [Gérard 43]].

Das Leberfett wurde durch Lösen in Alkohol und in Petroläther gereinigt, sodann durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift, die Seifenlösung mit Kohlensäure gesättigt, vom abgeschiedenen Natriumkarbonat befreit und eingedampft. Aus dem in Wasser gelösten Seifenrückstande wurden die Fettsäuren durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, abfiltriert, in Natronlauge gelöst und mit basischem Bleiacetat gefällt. Die Bleiverbindungen der Öelsäurereihe konnten durch Extraktion des Niederschlages mit Aether abgetrennt werden. Aus dem in Aether unlöslichen Rückstande wurden die Fettsäuren neuerlich durch Salzsäure befreit, die flüchtigen Fraktionen derselben durch Destillation mit strömendem Wasserdampf abgetrennt und die einzelnen Säuren durch wiederholte fraktionierte Fällung mit Barymacetat isoliert.

Es ergab sich die bemerkenswerte Thatsache, dass das Leberfett von Birgus latro hauptsächlich aus dem Glycerid der Laurinsäure  $(C_{12}H_{24}O_2)$  besteht. Daneben finden sich nur geringe Mengen von Stearinsäure  $(C_{18}H_{36}O_2)$ , Palmitinsäure  $(C_{16}H_{32}O_2)$ , Caprinsäure  $(C_{10}H_{20}O_2)$ , Caprilsäure  $(C_8H_{16}O_2)$  und anderen gesättigten und unge-

sättigten Fettsäuren in Form ihrer Glyceride.

Die Nahrung von Birgus latro, dem sogenannten Palmendieb, besteht hauptsächlich aus Kokosnüssen, welche dieser Krebs mit grossem Geschicke aufzumachen weiss. Das Kokosfett besteht aus einem Gemenge von Glyceriden der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Capryl-, Caprin-, und Capronsäure, und es liegt jedenfalls nahe, anzunehmen, dass die Zusammensetzung des Leberfettes in hohem Grade von der Beschaffenheit der Nahrung abhängig sei [vergl. auch Bouvier 33]].

Farbstoffe

c) Pigmente. Bezüglich der Leberpigmente der Crustaceen scheinen ganz analoge Verhältnisse, wie bei den Mollusken, vorzuliegen [Mac Munn 25), Dastre u. Floresco 40)], es dürfte daher genügen, auf das betreffende Kapitel hinzuweisen.

Bereits Hoppe-Seyler<sup>13</sup>) hat mit aller Bestimmtheit betont, dass Gallenfarbstoffe und Gallensäuren bei den Crustaceen, ebenso wie bei allen anderen wirbellosen Tieren, vermisst werden, während sie bei keinem Wirbeltiere fehlen. Seine Angaben wurden später von Krukenberg<sup>21</sup>) und von Frenzel<sup>26</sup>) bestätigt. Nach Mac Munn<sup>25</sup>) enthält die Crustaceenleber Tetronerythrin und Lutein; gelegentlich der Besprechung des chemischen Verhaltens des Crustaceenblutes wurde bereits auf die grosse Verbreitung von Substanzen dieser Kategorie im Organismus der Krebse hingewiesen.

d) Tyrosin und Leucin. Nach Angaben von J. Frenzel<sup>26</sup>) enthalten die Sekretblasen in den sog. "Fermentzellen" vieler Dekapoden. insbesondere von Maja und Carcinus, sehr oft lange farblose Krystallnadeln. Diese sind unlöslich in Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure, schwer löslich in Wasser und konzentrierter Essigsäure, leichter löslich in Alkalien und in Salpetersäure.

Tyrosin

Es gelang, die Krystalle aus Majalebern durch langdauernde Digestion mit Alkohol 30 %, nach vorausgegangener Erschöpfung mit absolutem Alkohol und Aether in Lösung zu bringen. Aus den eingeengten Extrakten schieden sich Krystallnadeln ab, die in ihrem Aussehen und ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel mit den Krystalleinschlüssen der Zellen übereinstimmten. Beim Eindampfen mit Salpetersäure hinterliessen die Krystalle einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Kalilauge eine orangerote Färbung annahm. Aus diesem wenig charakteristischen Verhalten glaubte Frenzel auf die Gegenwart von Tyrosin schliessen zu können. Durch Extraktion der Drüsen mit Alkohol meinte er ferner Leucinkrystalle erhalten zu haben. Eine Identifizierung derselben scheint allerdings nicht versucht worden zu sein.

Es empfiehlt sich, diese Beobachtungen mit älteren Angaben von "Astacin" H. Dohrn<sup>6</sup>) zu vergleichen. Dohrn isolierte aus den Organen des Flusskrebses eine Substanz, der er den Namen "Astacin" beilegte. fand dieselbe in geringen Mengen in den Muskeln und in der grünen Drüse, weit reichlicher aber in der Leber.

Zur Darstellung des "Astacin" wurden die genannten Organe mit Alkohol extrahiert, der Auszug eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit einem Ueberschusse von Bleiacetat gefällt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich Krystalle von Leucin und "Astacin" ab, deren Trennung durch kochenden Alkohol gelang.

Das so erhaltene "Astacin" bildete ein amorphes weisses Pulver. das sich kaum in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien löste. Es verkohlte beim Erhitzen unter Geruch nach verbrannten Federn, lieferte ein leicht lösliches, in Prismen krystallisierendes salzsaures Salz und gab die Piria'sche Reaktion mit Schwefelsäure und Eisenchlorid mit schön violetter Farbe, ähnlich wie das Tyrosin. Dagegen fiel die "Tyrosinreaktion mit Mercurioxyd" angeblich negativ aus (damit ist vermutlich die Hofmann'sche Probe gemeint, d. h. die Rotfärbung beim Erhitzen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd unter Zusatz von nitrithaltiger Salpetersäure oder mit Millon'schem Reagens).

Die Analyse ergab

58,9% 6,3 ,, H 8,5 ,, 26,3 ,,

H. Dohrn nahm an, das Astacin sei nicht identisch, wohl aber homolog mit dem Tyrosin. Vergleicht man aber die obigen Analysenzahlen mit den für das Tyrosin erforderlichen Werten

> 59,66% 6,07 ,, 7,73 ,, Н 26,54 ,,

und berücksichtigt man den Umstand, dass es sich um eine nur unvollkommen gereinigte Substanz gehandelt habe, so drängt sich die Vermutung auf, das "Astacin" sei, trotz des angeblich negativen Ausfalls der Hofmann'schen Reaktion, doch wohl mit dem Tyrosin identisch.

Bei einer Nachprüfung dieser Angaben wäre auf den Umstand wohl zu achten, ob Leucin und Tyrosin denn auch in der ganz frischen Crustaceenleber auftreten. Denn es liegt die Vermutung nahe, es handle sich um Eiweisszerfallsprodukte, die postmortal sich abspielenden autolytischen Prozessen ihre Entstehung verdanken\*).

5. Die Konkretionen des Krebsmagens. a) Von besonderem physiologischen Interesse sind die sogenannten "Krebssteine" oder "Krebsaugen". Beim Flusskrebse bestehen diese Gebilde, die Gastrolithen nach Huxley, aus scheibenförmigen Kalkmassen, die sich in seitlichen Ausbuchtungen des Magens finden. Nach Analysen von Dulk¹) enthalten die Krebssteine etwa 63 % Calciumkarbonat und 18 % Calciumphosphat. Wie aus den Untersuchungen von Max Braun hervorgeht, handelt es sich um cuticulare Bildungen, die zwischen dem chitinogenen Epithel und der Chitinschicht gelegen sind. Wird die innere Membran bei der Häutung gleichzeitig mit der äusseren Hülle abgeworfen, so werden die Steine frei beweglich und gelangen in das Magenlumen.

Häutung

Beobachtet man einen Krebs, der sich gerade gehäutet hat, so findet man zunächst, nachdem die äussere Hülle abgeworfen worden ist, die Hautdecken ganz weich; doch dauert dieser Zustand nicht lange an, denn bereits im Laufe weniger Tage beginnt wiederum die Erhärtung der Tegumentgebilde. Man musste sich nun fragen, woher denn das in so grosser Menge erforderliche anorganische Material so schnell bezogen werde. Da ergab es sich, dass es die Krebssteine sind, welche den zur Erhärtung der Hautdecken erforderlichen Kalkvorrat liefern. Die bei der Abstossung der inneren Chitinlamelle in das Lumen des Magens fallenden Steine werden zerrieben, gehen in Lösung und das Material gelangt nach erfolgter Resorption in das Blut\*\*). Es wäre sicherlich von erheblichem Interesse, festzustellen, welche chemischen Vorgänge die Lösung des Steines einleiten, insbesondere durch welche Säure — um eine solche muss es sich ja wohl handeln — der Kalk in eine gelöste Form übergeführt wird. Leider fehlt es an exakteren Angaben über diesen Gegenstand.

Kohlensaurer Kalk im Blute

b) Wie früher bei Besprechung der quantitativen Zusammensetzung des Crustaceenblutes erwähnt worden ist, fiel es Jolyet und Regnard auf, dass das Blut der Krebse zu gewissen Zeiten kolossale Mengen von kohlensaurem Kalk führe. Betrachtet man diese Wahrnehmung im Zusammenhange mit den Vorgängen der Häutung, so drängt sich die Vermutung auf, dass vielleicht die Kohlensäure jenes Agens oder doch

<sup>\*)</sup> Vergl. Martin Jacoby, Ueber die fermentative Eiweissspaltung und Ammoniakbildung in der Leber. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 30, 1900, p. 160—164. \*\*) Die Zeitdauer, welche die Lösung und Resorption der Steine im Verlaufe der normalen Häutung beansprucht, variiert je nach dem Alter des Individuums. Im Verlaufe der ersten Häutungen vollzieht sich die Lösung oft innerhalb eines Tages, bei erwachsenen Tieren erfordert sie einige Tage [Chantran<sup>®</sup>].

zum mindesten eines jener Agentien sein könnte, das die Lösung der

Krebsaugen vermittelt.

Ostwald spricht sich in seinen "Grundlinien der organischen Chemie", (Leipzig 1900), über die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes folgendermassen aus: "Die Löslichkeit des Calciumkarbonats nimmt bedeutend zu, wenn sich in dem Wasser Kohlendioxyd aufgelöst befindet. Dies beruht auf der Bildung des Calciumbikarbonats CaH<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Das Salz ist für sich nicht im festen Zustande bekannt, doch ist die eben erwähnte Löslichkeitsvermehrung ohne Zweifel auf die Bildung des einwertigen Kohlensäureions HCO3 zurükzuführen . . . . Die grosse Zersetzlichkeit des Bikarbonats bedingt die Wanderung des Calciums in der Wo sich örtlich Kohlendioxyd bildet und vom Wasser aufgenommen wird, kommt es auch alsbald zur Lösung des überall verbreiteten Calciums und so führt das Quellwasser und in geringerem Grade auch das Flusswasser entsprechende Mengen Calcium in gelöstem Zustande mit sich. Dieses wird als normales Karbonat ausgeschieden, wenn durch irgend welche Umstände (Abdunsten an der Luft, Verbrauch durch Organismen) Kohlendioxyd aus dem Wasser entweicht."

Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass auch die Löslichkeit von phosphorsaurem Kalk durch die Gegenwart von Kohlensäure erheblich gesteigert wird. Darauf beruht seine Anwesenheit in manchen Mineralwassern (vergl. *Gmelin*, Handbuch der organ. Chemie, 5. Aufl.,

2. Bd., p. 180).

Man könnte sich also vielleicht den Kalktransport in die Tegumente derart vorstellen, dass sehr reichliche Mengen von freier Kohlensäure im Magensafte vorkommen, welche die Umwandlung der Kalkkonkretionen in lösliches Bikarbonat bezw. saures Phosphat bewerkstelligen, sobald das Krebsauge infolge Abstossung der schützenden Chitinlamelle der Wirkung des Magensaftes preisgegeben wird. Das Bikarbonat wird vom Blute fortgeführt. An der Körperoberfläche ist der Kohlensäure Gelegenheit gegeben, abzudunsten. In der Hämolymphe, welche die oberflächlichen Zelllagen des weichen Tegumentes durchtränkt, kann sich demzufolge ein Niederschlag von normalem kohlensauren und phosphorsauren Kalk bilden. Die Ablagerung der Kalksalze in den Hautdecken kann solange fortdauern, bis die zunehmende Konsistenz der erhärtenden Oberflächengebilde einer weiteren Abdunstung von Kohlensäure, und damit auch einer weiteren Niederschlagsbildung ein Ziel setzt.

Diese Auffassung würde es auch ohne weiteres verständlich machen, in welcher Weise bei lokalen Substanzverlusten des Tegumentes, z. B. bei Abtragung eines Panzerfragmentes, der Ersatz des Defektes erfolgt: In dem Zellsafte der blossgelegten Hauptpartien kommt es, da der Kohlensäure Gelegenheit geboten ist, zu entweichen, alsbald zur Ablagerung von Kalk aus dem Blute, soweit solcher eben zur Verfügung steht.

Die Gastrolithen finden sich bei den Crustaceen durchaus nicht allgemein verbreitet. Bei Hummern finden sich analoge Kalkgebilde. jedoch nicht zu kompakten Scheiben, sondern zu Stäbehen geformt. Bei den Brachyuren (den verschiedenen Krabbenarten) werden da-

gegen ähnliche Kalkdepots vermisst [Vitzou 23)].

Der Gedanke liegt nahe, dass bei solchen Crustaceen, wo Gastrolithen fehlen, vielleicht die Leber, ähnlich wie bei den Mollusken, die Kalkvorräte einschliessen könnte, die für die Erneuerung des Panzers erforderlich sind.

Anomalien des Kalkstoffwechsels

Zur Ergänzung des Gesagten mögen einige Beobachtungen von Chantran 8) über pathologische Alterationen des Kalkstoffwechsels der Krebse hier Platz finden; Es geschieht nicht selten, dass die Gastrolithen, vermutlich infolge einer Veränderung des Magensaftes, ungelöst Ihre Farbe, die normalerweise weiss oder bläulich ist, wird dann grau oder braun; die Tegumente bleiben weich und die Tiere gehen zugrunde. Andererseits kommt es auch vor, dass die Steine in einem gewissen Entwickelungsstadium stehen bleiben\*) und nicht ihr normales Volumen erreichen. Auch in diesem Falle kann die Häutung ausbleiben und der Krebs zugrunde gehen.

## Litteratur.

 Dulk, Chemische Analyse der Krebssteine. Müller's Archiv, 1835, p. 428-430.
 J. F. W. Schlemm, De hepate ac bile Crustaceorum et Mulloscorum quorundam. Dissert. Berlin, 1844.

3) Lindner, Nonnulla de hepate et bile Evertebratorum. Dissert. Berlin, 1844.

4) Cl. Bernard, Recherches sur une nouvelle fonction du foie. Ann. des sciences natur. Zool., 3. Série, Bd. 19, 1853, p. 335.

5) - Leçons de Physiologie, I, 1855, p. 70.

6) H. Dohrn, Analecta ad historiam naturalem Astaci fluviatilis. Diss. Berlin, 1861.

7) Gegenbauer, Grundzüge der vergl. Anatomie. 2. Aufl., 1870, p. 400. 8) Chantran, Observations sur la fonction des pierres chez l'écrevisse. Compt. rend., 78, 1874, p. 655-657.

9) M. Braun, Ueber die histologischen Vorgänge bei der Häutung von Astacus fluviatilis. Arb. a. d. zool. Inst. Würzburg, 9, 1875, p. 144-148.

- 10) E. Heckel, Phénomènes de la localisation dans les tissus animaux. Journ. d'Anat. et de la Physiol., 1875, p. 553-609.

  11) — De quelques phénomènes de localisation de substances minérales chez les Articulés.
- Compt. rend., 79, p. 512-514.

  12) Dastre, Allantoin et Chorion de quelques Mammisères. Ann. des sciences nat. Zool.,

6. Série, Bd. 3, 1876, p. 87.

13) F. Hoppe-Seyler, Ueber Unterschiede im chemischen Bau und in der Verdauung höherer und niederer Tiere. Pflüger's Archiv für Physiol., 14, 1876, p. 395-400. Vergl. auch: Physiol. Chemie, II. Teil, p. 176, Berlin 1878.

14) Tursini, Un primo passo nelle ricerche dell' assorbimento intestinale degli Arthropodi. Rend. Accad. Sc. fis. Napoli, 16, 1877, p. 97-98.

15) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Beiträge zur Kenntniss der Verdauungsvorgänge. Unters. d. physiol. Instit. Heidelberg, 2, 1878, p. 1-45.

16) - Zur Verdauung bei den Krebsen. Ibid., p. 261-289.

- 17) Cl. Bernard, Leçons sur les phénomènes de la vie, 2, Paris 1879, p. 110-113.
- 18) M. Weber, Ueber den Bau und die Thätigkeit der sog. Leber der Crustaceen. Arch. f. mikroskop. Anat., 17, 1880, p. 388-457.
- 19) De Lacaze-Duthiers, Histoire de la Laura Gerardiae, type nouveau de Crustacé parasite. Arch. de zool. exp. 8, 1880, p. 537—581.

  20) Krukenberg, Weitere Studien über den Verdauungsvorgang bei Wirbellosen. Vergl.

Studien, 1. Reihe, 1. Abt., 1881, p. 62-63.

21) - Ueber das Verhältnis der Leberpigmente zu den Blutfarbstoffen bei den Wirbellosen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abtl., 1881, p. 185-190.

22) Jourdain, Sur les stomatorhizes de Sacculina Carcini Thompson. Compt. rend., 92. 1881, p. 1352-1354.

<sup>\*)</sup> Der Flusskrebs häutet sich im ersten Jahre achtmal, im zweiten fünf bis sechsmal, im dritten dreimal. Vor jeder Häutung kommt es zur Neubildung der Krebsaugen.

- 23) Vitzou, Recherches sur la structure et la formation des téguments chez les Crustacés Décapodes. Arch. de zool. expér., 10, 1882, p. 543-570.
- 24) P. Mayer, Die Caprelliden des Golfes von Neapel. Fauna und Flora des Golfes von Neapel. Leipzig 1882, p. 152-154.
- 25) Mac Munn, Observations on the colouring matters of the so-called bile of Invertebrates. Proc. roy. Soc. London, 35, 1883, p. 132-133.
- 26) J. Frenzel, Ueber die Mitteldarmdrüse der Crustaceen. Mitteil. der zool. Station zu Neapel, 5, 1884, p. 50-101.
- 27) Ueber den Darmkanal der Crustaceen, nebst Bemerkungen zur Epithelregeneration. Arch. f. mikroskop. Anat., 25, 1885, p. 137-190.
- 28) Kirch, Das Glykogen in den Geweben des Flusskrebses. Inaug.-Diss. Bonn, 1886.
- 29) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1887, p. 347 u. 437. 30) Cattaneo, Sulla struttura dell' intestino dei Crustacei decapodi e sulle funzioni delle loro glandule enzymatiche. Atti della Soc. Italiana di Scienze natur., 30, 1887, p. 238-272.
- 31) Stamati, Recherches sur le suc gastric de l'écrevisse. Compt. rend. Soc. Biol., 40, 1888, p. 16, 17; vergl. auch: Recherches sur la digestion chez l'Ecrevisse. Bull. Soc. zool. de France, 13, 1888, p. 146.
- 32) M. Costes, Note préliminaire sur les coecums, sur les glandes intestinales et sur une nouvelle glande des Crustacés décapodes. Compt. rend., Soc. Biol., 42, 1880, p. 557.
- 33) E. L. Bouvier, Sur la graisse du foie des décapodes. Bull. Soc. Philmatique, (7) 3, p. 170-174 (cit. Zool. Jahresber. 1891).
- 34) I. Manille, Le tube digestif des Edriophthalmes. La Cellule, 8, 1892.
- 35) J. Frenzel, Ueber den Mitteldarm von Artemia salina. Ein Beitrag zur Lehre von der Verdauung und Resorption. Zool. Jahrb. (Abt. Anatomie), 5, 1892, p. 249-270.
- 36) C. de Saint-Hilaire, Sur la resorption chez l'écrevisse. Bull. Acad. roy. de Belgique, 24, 1892, p. 506-516.
- 37) Sur la fonction du foie des Crustacés et des Mollusques. Revue des Sciences nat. de St. Pétersbourg, 4, 1893, p. 114 (citiert nach Cuénot, s. u.)
- 38) L. Cuénot, Sur la physiologie de l'écrevisse. Compte rend., 116, 1893, p. 1257-1260.
- 39) Gruvel, Sur l'armature buccale et une nouvelle glande digestive des Cirripèdes. Compt. rend., 117, 1893, p. 858-861.
- 40) W. B. Hardy and W. Mc Dongall, Un the Structure and Functions of the Alimentary Canal of Daphnia. Proc. of the Cambridge Phil. Society, 8, p. 43-45. 30. Januar 1893.
- 41) A. Gruvel, Contributions à l'étude des Cirrhipèdes. Arch. de zool. exp. (3), 1, 1893, p. 553-555.
- 42) C. De Saint-Hilaire, À propos de l'article de M. Cuénot "Études physiologiques sur les Crustacés décapodes. Zool. Anzeiger, 17, 1894, p. 349.
- 43) E. Gerard, Composition chimique de la graisse du foie d'un Crustacé Décapode, le Crabe du Cocotier (Birgus latro). Journ. Pharm. Chimie, 28, 1894, p. 443-450.
- 44) N. Bjeloussow, Recherches sur la digestion et la résorption chez les Crustacés décapodes. Trudui Kkarkow Univ. 28 (cit. Zool. Record, 1895).
- 45) L. Cuénot, Études physiologiques sur les Crustaces décapodes. Arch. de Biol., 13,
- 1895, 245-303. 46) Abelous et Billard, De l'action anticoagulante du foie des Crustacés. Compt. rend.
- Soc. Biol., 49, 1897, 991—993.
  47) De l'action du suc hépatique d'écrevisse sur la circulation. Ibid., p. 1078 1080.
- 48) A. Dastre und N. Floresco, Fonction martiale du foie. Arch. de Physiol., 5. Série, T. 10, Année 30, 1898, p. 177-191.
- 49) Pigments hépatiques chez les Invertébrés. Ibid., p. 288-303.
- 50) W. Biedermann und Moritz, Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. I. Ueber ein celluloselösendes Enzym im Lebersekret der Schnecken. Pflüger's Archiv für Physiol., 73, 1898, p. 219-287.
- 51) Abelous et Billard, Influence du foie sur l'action anticoagulante du suc hépatique d'écrevisse. Comptes rend. Soc. Biol., 1898, p. 86-87 und 212-214.

52) Mac Munn, On the gastric gland of Mollusca and decapod Crustacea, its structure and functions. Proc. roy. Soc. London, 14, 1899, p. 436-439.

53) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie. 5. Aufl., 1900, p. 371 und 375.

54) F. Plateau, Dictionnaire de Physiologie par Richet, Article "Crustacés", 4, 1900, p. 575-579.

55) Hédon, Ibidem, article "Digestion", 4, p. 935-936.

## VIII. Ernährung der Arthropoden (exklusive Crustaceen).

Insekten

1. Bau der Verdauungsorgane. a) Insekten. Der ausserordentgrossen Mannigfaltigkeit der Lebensweise entsprechend begegnet man bei den Insekten einer grossen Vielgestaltigkeit der Mundteile. Während sich bei den Coleopteren, Neuropteren und Orthopteren Beisswerkzeuge finden, sieht man bei den Hymenopteren leckende Mundteile. Bei den saugenden Lepidopteren wiederum fügen sich die Maxillen zu einem Rollrüssel aneinander, während der Rest der Mundwerkzeuge verkümmert. Die Dipteren und Rhynchoten endlich besitzen gleichfalls einen Saugapparat, jedoch mit stiletförmigen Stechwerkzeugen kombiniert (vergl. Claus 38).

In den vorderen Teil der Speiseröhre münden meist ein oder mehrere Paare von Speicheldrüsen ein; diese werden nur ausnahmsweise vermisst (so z. B. bei den Ephemeriden, Libellen, Aphiden). treten entweder in Gestalt einfacher Schläuche, oder aber als gelappte und mannigfach verästelte Drüsen auf. Vielfach büssen sie auch ihre ursprüngliche Rolle ein und erscheinen zu Seidendrüsen, Giftdrüsen und dergl. modifiziert. Dort, wo eigentliche Speicheldrüsen fehlen, können sie durch eine epitheliale Auskleidung des Oesophagus oder des Kropfes

vertreten sein (Plateau 13).

Bei saugenden Insekten ist der Pharynx mit radiären Muskeln versehen und dadurch befähigt, als Saugapparat zu fungieren. Oesophagus erscheint vielfach gleichmässig zu einem Kropfe erweitert; bei manchen Insekten (z. B. bei den Lepidopteren) trägt dagegen der Vorderdarm eine gestielte, dünnwandige, blasenförmige Ausbuchtung, den sogenannten "Saugmagen". Bei vielen Raubinsekten schiebt sich zwischen Kopf und Mitteldarm noch ein kugeliger Kaumagen mit kräftigen, muskulösen Wandungen ein, dessen innere Chitinbekleidung mit Leisten, Zähnen und Borsten besetzt ist.

Der Mitteldarm, der im Gegensatze zum Vorderdarm niemals eine Chitinintima besitzt, trägt vielfache Ausstülpungen; während bei manchen Insekten die Zahl derselben eine beschränkte ist und die einzelnen Blindschläuche eine relativ grosse Ausdehnung besitzen, finden sich bei anderen, so bei gewissen Coleopteren, kleine Blindschläuche in so grosser Menge, dass der Darm ein zottiges Aussehen annimmt.

Die Gestaltung des Darmes erscheint insofern von der Lebensweise abhängig, als sich vielfach, ebenso, wie es bei höheren Tieren der Fall ist, bei Pflanzenfressern ein längerer Darm findet, als bei

Fleischfressern.

"In interessanter Weise zeigt dies", sagt W. Biedermann 64) "die Vergleichung des Darmes der Hydrophilen in verschiedenen Entwicklungsstadien. Während die teilweise fleischfressenden Larven einen kurzen, geraden Darm haben, besitzt der entwickelte Käfer einen ausserordentlich langen, gewundenen Darm. Freilich giebt es auch Raubinsekten, welche ungeachtet der Fleischnahrung einen sehr langen Darm besitzen, während andere, wie die Orthopteren\*) und Raupen, trotz der vegetabilischen Nahrung, einen geraden, relativ kurzen Darmkanal haben; in diesem Falle ersetzt eine grössere Weite die fehlende Länge. Auch weiss man, dass gerade diese Insekten durch ihre Gier sich auszeichnen; durch eine grosse Menge von Nahrung müssen sie ersetzen, was ihnen durch unvollständige Ausnützung derselben verloren geht."

In seiner einfachsten Form erscheint der Mitteldarm bei den Schmetterlingen, wo er einen einfachen, gerade verlaufenden, dünnen Schlauch ohne Ausstülpungen bildet. Auch bei den Bienen, Wespen und Hummeln erscheint der Mitteldarm einfach gestaltet, jedoch von solcher Länge, dass er zusammengefaltet verlaufen muss, um in der

Leibeshöhle Platz zu finden [vergl. Bicdermann 64)].

Der in seinem unteren Teile meist mit kräftiger Muskulatur versehene Enddarm nimmt die Malpighi'schen Gefässe auf. Derselbe ist meist lang und dünn und in Windungen verlaufend; bei manchen Insekten ist er allerdings nur wenig entwickelt. Unmittelbar vor dem After munden zuweilen 2 Analdrusen aus.

Bei manchen Insekten, so bei den im Wasser lebenden Libellenlarven, trägt der Enddarm Wülste mit reichlicher Tracheenverzweigung (Tracheenkiemen). Dadurch, dass das Wasser in den Darm ein- und ausströmt, werden dieselben der Atmung dienstbar.

b) Arachnoideen. Bei den Arachnoideen durchsetzt das Darmrohr Arachnoiin gerader Richtung die Leibeshöhle. Der Oesophagus ist eng, der Magendarm dagegen weit und mit Anhangsdrüsen versehen. Bei den Spinnen und Skorpionen ist der vordere Teil des Magendarmrohres zu

einem Magen erweitert.

Speziell bei den Spinnen nimmt die enge Speiseröhre die Ausführungsgänge der sackförmigen Speicheldrüsen auf und erweitert sich vor dem Uebergang in den Mitteldarm zu einem Saugmagen. Kräftige, am Rücken des Cephalothorax befestigte Muskeln heften sich an denselben an und besorgen seine Erweiterung. Der vordere, im Kopfbruststück gelegene Abschnitt des Mitteldarmes nimmt eine Anzahl Blindschläuche auf. Reichlich verästelte Blindsäcke, die vom abdominalen Anteile des Darmes ausgehen und eine kolossale Vergrösserung seiner Oberfläche bedeuten, werden in ihrer Gesamtheit als Leber bezeichnet. Der Enddarm nimmt die Malpighi'schen Gefässe auf und erscheint vor der Afteröffnung blasenartig erweitert [vergl. Bertkau 27), Claus 38), Bernard 481].

<sup>\*)</sup> Werner 49) gelangte bei Untersuchung der Orthopteren zu dem unerwarteteu Resultate, dass gerade die pflanzenfressenden Acridier einen kurzen, gerade verlaufenden Darm besitzen, der nur wenig länger ist, als das Tier, während die fleischfressenden Locustiden teilweise einen sehr langen, meist schneckenförmig gerollten Darm aufweisen.

Myriopoden

c) Bei den Myriopoden verläuft der Darmkanal meist gerade. dünne Speiseröhre nimmt 2-6 schlauchförmige Speicheldrüsen auf. Der Mitteldarm erscheint weit und sehr lang und seine Oberfläche ist mit kurzen Leberschläuchen dicht besetzt. Auch hier münden die Malpighi'schen Gefässe in den Enddarm aus.

Kanende saugende

2. Nahrungsaufnahme der Arthropoden. Die Insekten kauen ihre Die kauenden Insekten Nahrung oder saugen dieselbe auf. Fleischfresser oder Koprophagen. Die Fleischfresser verschlingen ihre Nahrung, soweit dieselbe aus weichem Fleische besteht, in ziemlich grossen Bissen; harte Bissen, wie z. B. das Hautskelett von Insekten, werden jedoch einer gründlichen Mastikation unterworfen. Die Planzenfresser zerschneiden die Blätter in viereckige oder fadenförmige Stücke. Die Koprophagen nehmen hauptsächlich weiche, feinverteilte Substanzen auf.

Bei saugenden Insekten sind, wie erwähnt, die Mundwerkzeuge meist zu einem Rüssel umgestaltet (Hemiptera, Lepidoptera). Aspiration der Flüssigkeiten erfolgt in der Regel durch Erweiterung des Saugmagens oder des Kropfes mit Hülfe der angehefteten Mus-Bei vielen saugenden Insekten fehlt ein solcher Apparat. In diesen Fällen erfolgt die Aufsaugung der flüssigen Nahrung durch abwechselnde Verengerung und Erweiterung des Mitteldarms [F. Plateau 13].

verdauender Speichel

Von besonderem Interesse ist die Art der Nahrungsaufnahme gewisser Insektenlarven. Die Larven des grossen Schwimmkäfers (Dytis-Insekten- cus marginalis) besitzen, trotzdem sie räuberische und sehr gefrässige Tiere sind, keinen eigentlichen Mund. Die Chitindecke des Kopfes ist von keiner sichtbaren Mundöffnung durchbrochen. Der Kopf trägt jedoch 2 hackenförmig gebogene, in Gelenken bewegliche Saugzangen. Diese bestehen aus sehr festem Chitin und werden von einem Kanale durchzogen, der einerseits mit dem Kopfdarme kommuniziert, andererseits etwas unterhalb der Spitze frei ausmündet.

W. Nagel<sup>54</sup>), der die Ernährungsweise dieser Insekten genau studiert hat, giebt an, dass die Dytiscuslarve wahllos nach allem schnappt, was sich vor ihrem Kopfe bewegt. Lässt man sie in ungeniessbare Stoffe, z. B. Filtrierpapierstückehen beissen, so werden die Kiefer bald wieder geöffnet und der Gegenstand mit den Vorderbeinen heftig fortgestossen. Hat die Larve dagegen in ein Stück Fleisch oder in einen Würfel aus geronnenem Eiweiss gebissen, so bemerkt man, dass aus einer der Zangen ein Tropfen einer dunkelgraubraunen Flüssigkeit aus-Diese enthält einerseits ein Gift, andererseits ein eiweissverdauendes Ferment.

"Bedenkt man", sagt Nagel, wie lange, Stunden- ja Tage lang, ein auf eine Nadel gespiesstes Insekt noch fortleben kann und vergleicht man damit, wie rasch, oft in weniger als einer Minute, ein von einer Schwimmkäferlarve ergriffenes Insekt oder eine Spinne bewegungslos wird und stirbt, so kann man kaum einen Augenblick darüber im Zweifel sein, dass daran nicht die blosse Durchstechung durch die feinen Zangenspitzen Schuld ist . . . . Der rasche kurze Biss, den die Schwimmkäferlarve zur Verteidigung ausführt, ohne die Absicht, sich Nahrung zu verschaffen, hat diese toxische Wirkung nicht; er wirkt, wenn er ein lebendes Tier trifft, nur durch die ganz unerhebliche, mechanische Verletzung. Zur Entfaltung der Giftwirkung ist es nötig, dass das Opfer einige Zeit festgehalten wird, wobei sich der Speichel in dasselbe ergiesst."

Die Larve vermag Wassersalamander, die doppelt so gross sind, wie sie selbst, sowie Froschlarven zu bewältigen; allerdings braucht in

diesen Fällen das Gift länger, um zu wirken.

Die Schwimmkäferlarve begnügt sich nun keineswegs damit, ihrer Beute, wie man früher annahm, das Blut auszusaugen. Sie verflüssigt vielmehr mit Hülfe des Speichels auch die geformten Eiweisskörper und saugt die Verdauungsprodukte auf, derart, dass bei Insekten und Spinnen nichts als das Chitingerüst übrig bleibt; sogar der Inhalt der Beine geht in Lösung und die leeren Tegumente sehen so aus, wie die bei der Häutung abgeworfenen Hüllen. Das Speichelsekret ist neutral oder ganz schwach sauer, niemals jedoch alkalisch; es bringt die Eiweisskörper nicht zum quellen, sondern bewirkt ihren bröckeligen Zerfall.

In ganz analoger Weise dürfte die Ernährung auch bei manchen

In ganz analoger Weise dürfte die Ernährung auch bei manchen anderen Insekten erfolgen; so z. B. bei den Larven des Ameisenlöwen (Myrmeleon), der Scymnus-Arten\*), der Florfliegen (Chrysopa, Hemerobius) und bei den Spinnen (s. u.). Es ist anzunchmen, dass alle diese Tiere sich nicht damit begnügen, das Blut ihrer Beute

auszusaugen, sondern vielmehr deren Organeiweiss verflüssigen.

Vom biologischen Standpunkt bemerkenswert erscheint die Thatsache, dass gewisse Arthropoden im entwickelten Zustande überhaupt keine Nahrung aufnehmen. So wurde bei Ixodes-(Zecken-)Arten beobachtet, dass die Larven monatelang, ohne Nahrung zu sich zu nehmen, von den Vorräten zehren, die sie von dem mütterlichen Organismus mitbekommen haben. Die Larven wandeln sich in Männchen und Weibchen um; die Männchen befruchten die Weibchen und gehen zugrunde, ohne irgendwie Nahrung zu sich genommen zu haben. Ihr Rüssel ist vollständig zu einem Hülfsorgan für die Begattung umgewandelt. Die Weibchen dagegen setzen sich an Wirbeltiere fest und nehmen kolossale Blutmengen auf; dieses Blut bildet nicht nur das Material für die Bildung ihrer Nachkommenschaft, sondern versorgt die Männchen auch mit Nahrung für ihr ganzes Leben. Achnliche Verhältnisse finden sich bei zahlreichen Milben-Arten [Meguin 22)], jedoch auch bei ganz anderen Repräsentanten des Arthropodenkreises; so beobachtete u. a. Lichtenstein 15) eine mundlose Phylloxera-Art.

3. Die Verdauungsfermente der Insekten. a) Nach den Angaben F. Plateau's 13), der die Verdauung der Arthropoden zum Gegenstande einer Reihe von mühevollen Untersuchungen gemacht hat, gelangen bei den Insekten die durch die Mundwerkzeuge zerkleinerten Nahrungsmassen in den sehr erweiterungsfähigen Kropf, woselbst sie bereits von Verdauungssäften durchtränkt werden und wo schon Stärke verzuckert, sowie Eiweiss peptonisiert wird. [Basch 11) hat 1858 nachge-

<sup>\*)</sup> Nach Lemoine \*\*) ist die Larve der Colcopterenart Scymnus einer der natürlichen Feinde der Phylloxera. Die Larve saugt die Phylloxeren in der Art aus, dass sie zunächst eine Flüssigkeit aus ihrem Verdauungstrakte in den Körper der Phylloxera hineintreibt, wodurch dieser anschwillt und rötlich wird, sodann den Inhalt wieder aspiriert. Das wird einige Male wiederholt, bis die Weichteile nahezu vollständig gelöst sind.

Fürth, Vergl. chem. Physiologie.

wiesen, dass die Speicheldrüsen von Blatta ein diastatisches und eiweissverdauendes Ferment produzieren.] Solange die Verdauung im Kropfe nicht beendigt ist, bleibt der Rest des Verdauungstraktes leer. In der Regel werden sodann die Nahrungsmassen durch peristaltische Bewegungen der Kropfwandungen durch einen Klappenapparat ("Gesier") hindurch gedrängt. Dieser bildet nicht, wie vielfach angenommen worden ist, einen accessorischen Kauapparat, (Plateau stellte bei Raubinsekten, wo er besonders gut ausgebildet ist, sorgfältig fest, dass die Nahrung nach Passieren desselben sich in demselben Zustande befindet, wie vorher), die Vorrichtung scheint vielmehr dazu bestimmt, eine rückläufige Bewegung der Nahrungsmassen zu verhindern.

Im Mitteldarm unterliegt die Nahrung der verdauenden Wirkung jener Sekrete, die von dem Epithel des Darmes selbst und seiner Blindschläuche produziert werden. Nach der Meinung *Plateau*'s handelt es sich hier vorwiegend um Verzuckerung von Stärke und um Fett-

spaltung.

Der Uebergang der Nahrung aus dem Mitteldarm in den Enddarm vollzieht sich meist langsam und kontinuierlich. Der unterste, oft blindsackförmig erweiterte Teil dient als Kotreservoir.

Reaktion des Darminhaltes b) Reaktion des Darminhaltes. Die Angaben über die Reaktion des Darminhaltes von Insekten lauten sehr widersprechend.

Bouchardat<sup>2</sup>) fand bei Seidenwürmern den Inhalt des sogenannten Magens stets alkalisch, den eigentlichen Darm dagegen sauer. Nach Basch<sup>11</sup>) wäre bei Blatta orientalis das Sekret des Oesophagus, des Kropfes und der Speicheldrüsen sauer, der Inhalt des Chylusmagens im oberen Teile neutral, im unteren alkalisch.

Jousset de Bellesme 14, 20, 21) meinte, die Eiweissverdauung erfordere bei allen Tieren, auch bei den Insekten, ein saures Medium; die von den Blindsäcken des Magendarmes secernierte Flüssigkeit reagiere dementsprechend stets sauer.

Plateau<sup>13, 18, 24</sup>) behauptete gerade umgekehrt, der Darminhalt der Insekten sei nie sauer. Später berichtigte er diese Aussage dahin, die Reaktion sei nur bei pflanzenfressenden Insekten alkalisch, bei Fleischfressern und Omnivoren, die hauptsächlich von Fleischnahrung leben, jedoch schwach sauer.

Krukenberg<sup>25</sup>) sowie auch Miall und Denny<sup>80</sup>) fanden das Magensekret von Blatta orientalis schwach sauer. Ersterer gab an, der Speisebrei verliere beim Eintritt in den Darm allmählich seine saure Reaktion und werde neutral oder alkalisch.

Nach Beauregard 37) reagiert der Mitteldarminhalt hungernder Canthariden stets sauer.

Kowalewsky 10) ermittelte durch Fütterungsversuche mit Lackmus, dass bei Fliegenlarven Saugmagen, Oesophagus und die obere Partie des Mitteldarmes stets alkalisch, die untere Hälfte desselben jedoch stark sauer reagiere. "Beim Imago der Fliege bleiben dieselben Verhältnisse, nur bemerkt man hier eine sonderbare Erscheinung in den Rectaltaschen Gewöhnlich ist der Inhalt blau, resp. alkalisch; lässt man aber die Tasche auf dem Objektträger etwas länger liegen, so tritt um die Rectalpapillen herum ein roter Saum auf, derselbe wird immer breiter und

breiter, und endlich wird der ganze Inhalt der Tasche rot. Da aber die Fliegen, welche mit Lackmuslösung gefüttert werden, immer blaue Kottropfen abscheiden, so scheint die saure Abscheidung der Rectalpapillen nur dann bemerkbar, wenn der Austritt des Inhaltes der Rectaltasche etwas verzögert ist... Bei den Larven von Tenebrio molitor (Mehlwurm) bleibt auch der Inhalt des Vorderdarms blau, aber in einem Teile des Mitteldarms wird er rot, resp. sauer."

Nach Verson<sup>41</sup>) reagiert der aus dem Saugmagen stammende Saft, dessen sich die Schmetterlinge bedienen, um vor dem Ausschlüpfen die Cocons zu erweichen, stark alkalisch, indem etwa die Hälfte seiner Trockensubstanz (50—65%) aus kohlensaurem Kali besteht. Latter<sup>46</sup>) behauptet, das Vorkommen von freiem Kaliumhydroxyd in dem analogen Sekrete einer Lepidopterenart (Dicranura vinula) festgestellt zu haben.

Endlich fand Biedermann 64), der sorgfältig auf die Reaktionsverhältnisse des Darminhaltes von Mehlwürmern achtete, bei jeder Art von Fütterung, sowie auch im Hungerzustande stets eine deutlich saure Reaktion der braunen Flüssigkeit, welche die obere Hälfte des Mitteldarmes erfüllt. "Bringt man", sagt Biedermann, "länger hungernde Larven in ein Gemenge von Mehl und blauem Lackmuspulver, so findet man den Mitteldarm nach 12 Stunden damit prall gefüllt. Ausnahmslos findet man etwa die oberen zwei Drittel der wurstförmigen Inhaltsmasse intensiv rot gefärbt, während der unterste Teil vor Beginn des dünnen Enddarmes schön blau erscheint . . . In der Regel ist die Grenze zwischen dem roten und blauen Teil des Darminhaltes eine ziemlich scharfe und entspricht offenbar jenem Bezirke, innerhalb dessen das hohe cylindrische Epithel der vorderen Abschnitte an das mehr kubische des letzten Drittels stösst, so dass es den Anschein hat, dass dieser morphologischen Gliederung auch eine chemische Differenz des von den Zellen gelieferten Sekretes entspricht."

Aus dieser Reihe von Beobachtungen kann man wohl soviel entnehmen, dass zum mindesten ein wesentlicher Theil der Verdauungsvorgänge im Insektendarme bei saurer Reaktion vor sich geht. Es ergiebt sich nun weiter die Frage, ob denn die Reaktion durch eine freie Säure bedingt sei. Die übergrosse Bedeutung, die ältere Autoren der Frage der Reaktion des Darminhaltes beigelegt haben (— es sei in dieser Hinsicht nur auf die Diskussionen zwischen Plateau und Jousset de Bellesme hingewiesen —) erscheint eigentlich nur verständlich, wenn man bedenkt, dass der Nachweis einer sauren Reaktion des Darminhaltes eines niederen Tieres für gleichbedeutend mit dem Nachweise einer weitgehenden physiologischen Analogie mit dem sauren Magensafte der Wirbeltiere erachtet wurde.

Biedermann 64) hat gezeigt, wie wenig berechtigt solche Vorstellungen sind. Bei Fütterungsversuchen mit kongorothaltigen Nährstoffen an Mehlwürmern ergab es sich, dass dieses Reagens an keiner Stelle des Verdauungstraktes gebläut wird. Auch die Prüfung mit Günzburg's Reagens (Phloroglucin-Vanillin) fiel negativ aus: Im oberen Anteile des Mitteldarmes, dort wo Lackmus sich rot färbte, zeigten Cochenille und Lackmoid alkalische Reaktion an. Es kann also die Anwesenheit einer freien Säure mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Offenbar handelt es sich um die Gegenwart saurer Salze, deren Acidität zwar durch

Lackmus, nicht aber durch die anderen Indikatoren angezeigt wird. Da die Gegenwart erheblicher Mengen von Phosphaten im Darme der Mehlwürmer erwiesen ist (*J. Frenzel* <sup>28</sup> \*), wird man mit der Annahme nicht fehlgehen, dass es sich vorwiegend um saure Phosphate handle.

Trypsin

c) Krukenberg <sup>25</sup>) glaubte, der Arthropodendarm produziere "peptisches" und "tryptisches" Ferment nebeneinander. Gelegentlich der Besprechung der Verdauungsvorgänge bei den Crustaceen wurden bereits die gegen eine solche Anschauungsweise vorliegenden Bedenken geltend gemacht.

Büdermann 64) fand in Uebereinstimmung mit dem Fehlen einer freien Säure, dass die Eiweissverdauung im Darme der Mehlwürmer und Raupen durchaus die Charaktere einer tryptischen, nicht aber einer peptischen Verdauung trage. Wird der Mitteldarminhalt hungernder Mehlwürmer mit Chloroformwasser und Fibrinflocken versetzt, so beginnt bei Brutofentemperatur das Fibrin bröckelig zu zerfallen und in Lösung zu gehen. Die Verdauungsflüssigkeit, die zunächst auf Zusatz verdünnter Essigsäure eine reichliche Fällung giebt, enthält Albumosen, Amidosäure und überdies ein "Tryptophan": Bromwasser bewirkt Bildung eines violettroten, in Amylalkohol leicht löslichen Farbstoffes.

Bemerkenswerterweise scheint der Darmsaft von Raupen nicht imstande zu sein, gekochtes Fibrin oder koaguliertes Hühnereiweiss an-

zugreifen, während rohes Fibrin schnell in Lösung geht.

Diastase

d) Das Vorkommen amylolytischer Fermente im Darmsafte der Insekten war schon von älteren Autoren beobachtet worden. Nach Biedermann <sup>64</sup>) genügt es, gelatinösen Stärkekleister mit dem Mitteldarminhalte eines einzigen hungernden Mehlwurmes zu versetzen, um die Verflüssigung desselben unter Zuckerbildung zu erzielen. Auch fand sich beim Tenebrio ein invertierendes Enzym, das Rohrzucker und Maltose in ihre Komponenten zu spalten vermag; dagegen wurde ein Cellulose lösendes Enzym (Cytase) hier, ebenso wie auch bei Raupen, stets vermisst. Bei der Einwirkung von Raupendarmsaft auf Stärke entsteht zunächst durch Alkohol fällbares Erythrodextrin, während die Zuckerbildung nur langsam von statten geht \*\*).

\*) J. Frenzel erhielt auf Zusatz von Ammoniak zum Darminhalt von Mehlwürmern die charakteristischen Krystalle von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

\*\*) H. Liebermann 31) fand in den Exkrementen einer Blattlaus eine eigen

<sup>\*\*)</sup> H. Liebermann 34) fand in den Exkrementen einer Blattlaus eine eigentümliche gummiartige Substanz, die er tierisches Dextran nennt. Das Insekt (Schizoneura lanuginosa) erzeugt durch seinen Stich an den Zweigen von Ulmenbäumen walnussgrosse Gallen, welche das Muttertier mitsamt seiner Nachkommenschaft beherbergen. In der Galle häufen sich die in Form klarer Tröpfehen aus dem Darme hervorsickernden Exkremente an und bilden, verhärtet, schmutzigbraunz. linsen- bis erbsengrosse Körner. Diese wurden in kochendem Wasser gelöst; die nach Schütteln mit gebrannter Magnesia klar filtrierende gelbe Lösung gab, nach Salzsüurezusatz, mit Alkohol eine gummiartige Fällung. Die so erhaltene Substanz erwies sich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die Lösung reduzierte nicht direkt, wohl aber nach Kochen mit Säuren, besass ein stärkeres Drehungsvermögen, als irgend eine der bekannten Gummiarten, und gab mit Bleiessig, nicht aber mit Bleizucker einen Niederschlag. Kupfersulfat und Kali erzeugten eine grünlichblaue Fällung, aus der durch Zersetzung mit Salzsäure und Alkoholzusatz wieder weisses Gummi erhalten werden konnte. Die Analyse ergab für dieses "tierische Gummi" die Zusammensetzung C<sub>e</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>.

e) Dass die Verdauungssäfte der Insekten Fett zu emulgieren Steapsin und in seine Komponenten zu spalten vermögen, erscheint durch viele Beobachter festgestellt [Bouchardat2], F. Platcau13), Jousset de Bellesme 20), Miall und Denny 30), Biedermann 64) u. A.]

f) Die Beobachtung, dass der Darminhalt der Mehlwürmer an der Tyrosinase Luft nachdunkelt, führte Biedermann zu der interessanten Entdeckung eines darin enthaltenen oxydativen Fermentes, das seine Wirkung dem Tyrosin gegenüber bei Gegenwart von Sauerstoff unter Umwandlung desselben in eine dunkelgefärbte Substanz geltend macht. "Bringt man die Mitteldärme von 3-4 hungernden Mehlwürmern in etwas Chloroformwasser, so erhält man eine leicht gelblich gefärbte Lösung, welche in 2 Teile geteilt wird. Die eine Hälfte bleibt unverändert, zur anderen werden einige Tropfen Tyrosinlösung gebracht. Lässt man beide Proben in offenen Uhrschälchen über Nacht in einer feuchten Kammer stehen, so findet man die tyrosinhaltige Probe violettschwarz gefärbt, während die andere Probe nur wenig gedunkelt erscheint."

Es handelt sich hier um eine "Tyrosinase", d. h. ein Enzym. analog jenen oxydativen Fermenten, die nach der Entdeckung von Bertrand und Bourquelot im Pflanzenreiche verbreitet auftreten und unter anderem die Dunkelfärbung der Schnittfläche gewisser Pilze (wie z. B. Russula nigricans) herbeiführen. Wie früher auseinandergesetzt worden ist, haben neuere Untersuchungen ergeben, dass eine solche Tyrosinase auch im Blute von Insekten verbreitet vorkommt und die bei Luftzutritt erfolgende Schwarzfärbung desselben verursacht; (Fürth und Schneider).

Auch die klare, alkalische Flüssigkeit, die den Darm hungernder Raupen erfüllt, färbt sich, offenbar infolge der Gegenwart einer Tyrosinase, an der Luft dunkel und nimmt bald eine tintenartige Farbe an [Biedermann 64)].

g) Hinsichtlich der Art, wie die Verdauungsfermente der Insekten Entstehung produziert werden, ist Biedermann 64) zu einer eigenartigen Auffassung Verdauungsgelangt.

Auch wenn nach wochenlangem Hunger keine Spur von Nahrungsbestandteilen mehr im Darme der Mehlwürmer nachweisbar ist, findet man denselben doch niemals leer. Er erscheint vielmehr stets von einer gelben oder braunen Masse erfüllt, die in den vorderen Darmpartien flüssig ist, nach hinten zu aber einen immer höheren Grad von Konsistenz annimmt und schliesslich einen massiven Cylinder bildet. Bei näherer Untersuchung erwies sich dieser Cylinder durch seinen eigentümlichen Bau und seine konzentrische Schichtung als Umwandlungsprodukt desquamierter Zelllagen. Dass die Desquamation des Darmepithels im Organismus der Insekten eine grosse Rolle spielt, ergiebt sich aus Beobachtungen von Bizzozero und von Rengel, denen zufolge sich bei manchen Käfern (Hydrophilus u. a.) die ganze Epithelschicht im Laufe von etwa 36 Stunden regelmässig erneuert. Bicdermann giebt nun der Meinung Ausdruck, diese periodische Desquamation dürfte erforderlich sein, um die notwendigen Verdauungsenzyme in Freiheit zu setzen.

4. Die Verdauung bei den Arachnoiden und Myriopoden. a) Die Verdauungsvorgänge bei den Arachnoiden und Myriopoden scheinen

im grossen und ganzen denjenigen der Insekten analog zu sein.

Spinnen

Was zunächst die Spinnen betrifft, so nehmen diese nur flüssige Nahrungsstoffe auf. Dabei begnügen sie sich durchaus nicht damit, das Blut ihrer Beute aufzusaugen; sie lösen vielmehr mit Hilfe des Sekretes ihrer Speicheldrüsen auch die geformten Eiweisssubstanzen auf (s. o.) und machen sie so der Aufnahme zugänglich [Bertkau<sup>27</sup>]. Diese erfolgt durch Wirkung der Saugapparate; der geringe Durchmesser des Pharynx und des Oesophagus bewirkt, dass auch die Kapillarität das Eindringen der Nahrungssäfte unterstützt.

Bald nach der Aufnahme wird den Säften das Sekret der Pharynx-drüsen beigemischt, sodann auch das Sekret der Blindsäcke des Mitteldarms; die Hauptrolle bei der Verdauung der Eiweisskörper, Kohlehydrate und Fette fällt aber jedenfalls der grossen Abdominaldrüse

("Leber") zu.

Das Sekret der Abdominaldrüse ist eine gelbliche Flüssigkeit von sehr schwach saurer Reaktion, die bereits bei Zimmertemperatur Muskeln u. dergl. schnell verdaut. Zusatz von einer Spur Salzsäure verzögert die Wirkung. Eiweiss wird peptonisiert und Stärke schnell verzuckert; bei längerem Stehen wird die Flüssigkeit sauer, wahrscheinlich infolge Bildung von Milchsäure. Fette werden durch das Sekret schnell in eine Emulsion verwandelt und gespalten. Die Drüse entspricht also hinsichtlich ihrer Fermentproduktion etwa dem Pankreas der Wirbeltiere [F. Plateau 23), Griffiths und Johnstone 45].

Die Materien, die sich im Darme anhäufen und die, da ja nur flüssige Nahrung aufgenommen wird, hauptsächlich aus Fetttröpfchen, Zellresten und dem Sekret der Abdominaldrüse bestehen, werden von einer dünnen, vom Epithel secernierten Hülle umgeben und mit dieser entleert. Die Malpighi'schen Gefässe sind hier, wie auch bei den In-

sekten, ausschliesslich Harnorgane.

Phalangiden

b) Etwas anders gestaltet sich die Ernährung bei den Phalangiden (Afterspinnen), deren Verdauungsvorgänge F. Plateau <sup>17</sup>) zum Gegenstande einer speciellen Untersuchung gemacht hat. Die Phalangiden sind Fleischfresser. Sie zerstückeln die Nahrung zu kleinen Bissen, diese gelangen in den Mitteldarm und werden dort der Wirkung des Sekretes der Blindschläuche ausgesetzt. Es ist dies eine neutrale oder schwach alkalische, niemals aber saure Flüssigkeit, die Eiweiss kräftig verdaut und Fett schnell emulgiert, Stärke gegenüber jedoch nur eine schwache Wirkung entfaltet. Die unverdaulichen Nahrungsreste (wie das Hautskelett der Insekten, Sandkörnchen u. dergl.) werden von einem konsistenten Sekrete eingehüllt, derart, dass das Ganze das Aussehen eines eiförmigen Sackes annimmt. Die Bewegungen des Mitteldarmes drängen dieses Säckchen in den Enddarm, wo es einige Zeit lang verweilt und neben dem Sekrete der Malpighi'schen Drüsen (harnsauren Salzen) durch den After ausgeschieden wird.

c) Die Skorpione sind Raubtiere, die ihre Beute mit den Scheren festhalten und durch eine Verwundung mit ihrem giftigen Stachel töten. Ihr Darmkanal ist ein enges, gerade verlaufendes Rohr, das von der

grossen, gelappten Leber umgeben wird. Nach Krukenberg <sup>26</sup>) reagiert der Darminhalt deutlich alkalisch und ist die Leber reich an diastatischem und tryptischem Ferment [vergl. auch Blanchard <sup>7</sup>)]. Eine Eigentümlichkeit der Ernährungsverhältnisse bei den Skorpionen ist ihre ausserordentlich grosse Resistenz gegen den Hunger. Nach Jaquet <sup>51</sup>) vertrug ein Exemplar von Scorpio occitanus Nahrungsentzichung in der Dauer von 368 Tagen.

Nach den Untersuchungen von H. M. Bernard 48) scheint bei den Skorpionen, ebenso wie bei den Araneïden, ein Teil der Verdauungsvorgänge aus dem Darme in die sogenannten Peritonealzellen verlegt zu sein, d. h. in eine Lage von Mesodermzellen, die das Darmrohr von aussen umgiebt. Im allgemeinen bleiben ja bei den Metazoen die eigentlichen Verdauungsvorgänge den Endodermelementen überlassen; gelegentlich aber kann die verdauende Kraft, die den Mesodermzellen von ihren protozoischen Vorfahren her verblieben ist, wieder in Erscheinung treten; (vergl. auch das 2. Kapitel dieses Abschnittes, Metschnikoff's Untersuchungen über intracelluläre Verdauung niederer Organismen).

Myriopoden

d) Die Verdauungsvorgänge der Myriopoden wurden gleichfalls von F. Plateau 16) in eingehender und sorgfältiger Weise untersucht.

Die Myriopoden sind teils Fleisch-, teils Pflanzenfresser. Die fleischfressenden Tausendfüsse nähren sich von lebenden Tieren (Würmern, Insekten etc.). Sie fassen ihre Beute mit den hakenförmigen Zangen und töten sie durch den doppelten, giftigen Stich. Eine Fliege wird durch den Biss eines Lithobius ebenso schnell getötet, wie durch die Verwundung seitens einer Spinne. Das Opfer wird sodann in mehr oder weniger grossen Bissen verschlungen. Die pflanzenfressenden Myriopoden nähren sich meist von zersetzten Pflanzenteilen, Holz und Moos; auch verschlucken sie grosse Mengen von Erde.

Nur bei der Gattung Crytops, welche eine Ausnahmsstellung einnimmt, wird die Nahrung durch einen Klappenapparat längere Zeit im Munddarm festgehalten und mit den vom Mitteldarm her eindringenden Verdauungssäften durchtränkt. Bei allen anderen Myriopoden vollzieht sich die Verdauung im Mitteldarm, wo die Nahrung von einer reichlichen gelben oder braunen Flüssigkeit durchtränkt wird. Diese wird von dem secernierten Epithel des Darmrohres und der kurzen Leberschläuche bereitet; sie reagiert meist neutral oder schwach alkalisch. Das Sekret verdaut Eiweisskörper und emulgiert Fette. Die Verdauung und Resorption vollzieht sich, wie es scheint, ausschliesslich im Mitteldarm. Dass der Enddarm zum mindesten bei fleischfressenden Myriopoden keinen Anteil daran habe, erkennt man schon daran, dass er von einer Cuticula ausgekleidet ist und dass die Exkrementenmasse darin von einer gegen chemische Agentien resistenten Hülle umgeben ist. Bei den pflanzenfressenden Myriopoden (Julus, Glomeris), wo eine solche Hülle fehlt und der Enddarm viel länger ist, könnte man eher daran denken, dass sich wenigstens ein Teil der Absorption der Verdauungsprodukte darin vollzieht.

Alle Myriopoden besitzen "Speicheldrüsen", d. h. ein Drüsenpaar, dessen neutrales oder schwach alkalisches Sekret in den Mund gelangt; dasselbe vermag jedoch Stärke nicht zu verzuckern.

S. Die Resorption der Verdauungsprodukte. a) Zum Zwecke des Farbstoffen Studiums der Resorptionsvorgänge im Darmtrakte der Arthropoden wurden vielfach Fütterungsversuche mit Farbstoffeu ausgeführt. Bassi<sup>5</sup>) brachte Maikäferlarven auf Humus, dem Krapp oder Indigo beigemengt war und fütterte Skorpione mit grossen Fliegen, denen vorher eine Farbstofflösung in die Leibeshöhle injiziert worden war; es gelang ihm so nach einiger Zeit, Tiere mit rotem und blauem Blut zu erhalten. Bertkau<sup>27</sup>) fand nach Karminfütterung bei Spinnen den Farbstoff zum grössten Teile im Leberepithel lokalisiert. Blanc<sup>42</sup>) beobachtete bei Seidenraupen, dass vom Darmepithel aus resorbiertes Fuchsin das Sekretionsorgan der Seide, jedoch nicht diese selbst, zu färben vermag. (Aeltere Beobachter, die eine Färbung der Seide erzielt zu haben meinten, waren durch gefärbten Staub, welcher den Cocons anhaftete, getäuscht worden.) Weitere Resorptionsversuche ähnlicher Art führte Kowalcusky<sup>40</sup>) an Corethralarven und Vangcl<sup>32</sup>) an Wasserkäfern aus. Pantel<sup>57</sup>) stellte an der Larve des Dipteren Thrixion Halidayanum und Voniov<sup>38, 59</sup> an Aeschnalarven fest, dass die Aufnahme von Methylenblau durch die Epithelzellen des Mitteldarmes erfolgt. Schliesslich konstatierte Cuenot<sup>42</sup>), dass Farbstoffe in die Blindschläuche des Insektendarmes einzudringen vermögen.

b) Der letztere Autor nimmt an, dass die Resorption des Zuckers und der "Peptone" bei Insekten ausschliesslich im Mitteldarm erfolge. Jousset de Bellesme <sup>14</sup>) und Plateau <sup>13</sup>) hatten nach Stärkefütterung bei Blatta orientalis den Zucker im Kropfe, nicht aber im Mitteldarm gefunden und meinten daher, dass die Resorption ausschliesslich im Kropfe erfolge. Cuénot <sup>52</sup>) hält diessen Schluss für irrig; er ist der Ansicht, man finde nur deswegen im Mitteldarme keinen Zucker, weil dieser in kleinen Portionen hineingelangt und sogleich resorbiert wird\*).

Ebenso gelangte W. Bicdermann 64) durch seine Beobachtungen an der Larve von Tenebrio molitor zu der Ueberzeugung, dass das Epithel des Mitteldarms nicht allein die Verdauungssekrete liefert, sondern auch die Resorption der Verdauungsprodukte zu be-

sorgen hat.

Proteinkrystalle In den hohen cylindrischen Zellen dieses Palissadenepithels finden sich sehr zahlreiche, stark lichtbrechende krystallähnliche Gebilde. J. Frenzel<sup>28</sup>) hatte dieselben in den Zellkernen beobachtet und als "Kernkrystalloide" beschrieben. Biedermann dagegen fand diese Gebilde auch ausserhalb des Kernes, teils frei im Plasma, teils in besonderen Einschlüssen des Zellkörpers. Es handelt sich zweifellos um

<sup>\*)</sup> Neuerdings hat wiederum Petrunkewitsch \*\*0\*) auf Grund von Fütterungsversuchen mit Karmin, Fett u. dergl. behauptet, der Kropf der Insekten sei, im Sinne von Plateau und Jousset, das Hauptorgan der Resorption. "Berücksichtigen wir, dass die Fläche des Epithels im Kropfe fast 20mal so gross ist, wie die des Mittedarms, dass das ganze Epithel des Kropfes zur Absorption dient, während im Mittedarm nur die ältesten Zellen absorptionsfähig sind . . . . dass alle Stoffe, d. i. Fett, Zucker, Eiweissverbindungen und indifferente, wie Karmin, im Kropfe resorbiert werden, so müssen wir daraus den Schluss ziehen, dass fast die ganze Verdauung im Kropfe geschieht, und nur ein geringer Teil im Mitteldarm absorbiert wird." Auch Sayce\*\* ort und Stelle resorbiert werde.

Proteinkrystalle, die den im Pflanzenreiche weit verbreiteten ähn-

lichen Gebilden \*) durchaus analog sind.

Die Krystalloide sind unlöslich in Wasser und Neutralsalzlösungen, löslich in Essigsäure, in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Durch Einwirkung von Alkohol oder von Kochhitze werden sie koaguliert und sind dann in Alkalien nicht mehr löslich, sondern nur quellbar. Salpetersäure und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak bewirkt inten-

sive Gelbfärbung (Xanthoproteinreaktion).

Man findet die Krystalle, die meist in Form niederer 6 seitiger Tafeln auftreten, am zahlreichsten und grössten, wenn der Mitteldarm mit Nahrungsmassen gefüllt ist. Bei sehr lange anhaltender Nahrungsentziehung nimmt die Grösse der Krystalle immer mehr ab und schliesslich können dieselben ganz verschwinden. Frenzel fasste die Krystalloide als Sekretionsprodukte der Zellen auf. Biedermann dagegen hält die Gebilde für Produkte, die auf synthetischem Wege aus resorbiertem Materiale entstanden sind. Die Annahme, dass es sich um aufgespeichertes Reservematerial handle, ist um so plausibler, als ja thatsächlich sowohl im Pflanzenreiche (Proteinkörner der Samen), als auch im Tierreiche (Dotterplättchen) krystallisiertes Eiweiss vielfach in dieser Rolle auftritt.

c) Nach Beobachtungen von *Cuénot*<sup>52</sup>) an Blatta und nach denjenigen Resorption der *Voniov*'s <sup>58</sup>) an Aeschnalarven erfolgt die Fettresorption ausschliess- Fette

lich im Mitteldarm und in seinen Divertikeln\*\*).

Zur Entscheidung der Frage, ob Fett direkt in Form feinster Tröpfehen resorbiert, oder aber nach erfolgter Spaltung und Resorption der Spaltungsprodukte auf dem Wege der Synthese regeneriert wird, fütterte Biedermann 64) Mehlwürmer nach längerer Nahrungsentziehung mit einem Gemenge von Oel und Stärke. Man findet dann im mittleren und unteren, niemals aber im oberen Teile der Darmepithelzellen grosse Fetttropfen in reihenweiser Anordnung. Die Grösse derselben lässt eine direkte Aufnahme derselben von vornherein recht unwahrscheinlich erscheinen. Auch ergab es sich weiterhin, dass nach Verfütterung von Oel, das mit Alkanna oder Sudanrot gefärbt war, zwar der Darminhalt, jedoch nicht das Fett in den Epithelzellen gefärbt erschien. Es handelt sich also offenbar um eine enzymatische Spaltung und nachherige Synthese. Die eine der beiden hierzu erforderlichen Komponenten, das Glycerin, scheint im Darme vorrätig zu sein, oder aus

\*) Aehnliche Krystalloide wurden auch von *Mingazzini* (Ricerche sul canale digerente dei Lamellicornii fitofagi. Mitt. d. zoolog. Station, Neapel 9, 1882) bei Lamellicornierlarven beschrieben.

<sup>\*\*)</sup> Metalnikoff<sup>53</sup>) giebt auffallender Weise an, dass sich bei Blatta nach Verfütterung von Brod, das mit Ferrum oxydatum saccharatum getränkt war. Das Eisen ausschliesslich im rückwärtigen Abschnitte des Darmes lokalisiert fand. Dieser Darmanteil enthielt soviel Eisen, dass er nach Behandlung mit Ferrocyankalium blau gefärbt erschien. Cuenot<sup>56</sup>) weist gegenüber den Angaben Metalnikoff's darauf hin, dass der Enddarm von Blatta normaler Weise Eisen enthält. Durch Fütterung von Blatta mit eisenlactathaltigem Mehl konnte er feststellen, dass die Resorption von Eisensalzen thatsächlich im Mitteldarme erfolgt und er vermutet, dass Metalnikoff einer Täuschung unterlegen sei, insofern seine Versuchstiere das mit Eisenlösung getränkte Brod gar nicht gefressen hätten.

anderem Material entstehen zu können, denn auch nach Verfütterung von Stearinsäure oder Palmitinsäure unter Zusatz von Mehl fand

sich das Darmepithel nachher von Fettröpfchen erfüllt.

Was die weiteren Schicksale des Fettes betrifft, ist die Beobachtung von Cućnot beachtenswert, dass das Fett allmählich (frühestens nach 1 Woche) aus den Zellen verschwindet, ohne dass man auch nur ein Fetttröpfehen in dem unterhalb der Zellenlage befindlichen Gewebe bemerkt. Offenbar geht das Fett nach neuerlicher Spaltung in seine Komponenten in die cirkulierenden Säfte über (vergl. Crustaceen).

Stoffwechselversuche

d) Leider fehlt es in der Physiologie niederer Tiere noch fast gänzlich an Versuchen, auf dem Wege von systematischen quantitativen an Bombyx Stoffwechseluntersuchungen einen tieferen Einblick in den Chemismus der Ernährung zu gewinnen.

> Als einer der ersten Schritte in dieser Richtung verdient eine in Tokio ausgeführte Untersuchung von O. Kellner 29) rühmende Erwäh-

nung.

Eine grosse Anzahl von Seidenwürmern wurde während des ganzen Zeitraumes vom Ausschlüpfen aus den Eiern angefangen bis zur Verpuppung mit gewogenen Mengen von Maulbeerblättern gefüttert. Die Nahrung, die Exkremente sowie Proben der Raupen in verschiedenen

Stadien der Entwickelung wurden analysiert.
Es ergab sich, dass Eiweiss und Fett in grossem Umfange, stickstoffhaltige Extraktivstoffe jedoch kaum in erheblicher Menge verwertet werden. Auch vom Wasser, das in den Blättern enthalten ist, wird ein grosser Bruchteil im Organismus der Raupen zurückgehalten. des im Körper der Tiere abgelagerten Fettes muss auf synthetischem Wege durch Umwandlung stickstoffhaltiger Stoffe neu entstanden sein. Wahrend der Entwickelung der Larven gelangen Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Kieselsäure zum Ansatze, während Kalisalze sich nur in auffallend geringer Menge am Aufbau des Körpers zu beteiligen scheinen.

#### Litteratur.

- 1) C. R. Rengger, Physiologische Untersuchungen über den tierischen Haushalt der In-Tübingen 1817.
- 2) Bouchardat, De la digestion chez le ver à soie. Compt. rend., 31, 1850, p. 579-581. Vergl. auch: Revue et Mag. de Zool., 2. Série, Bd. 3, 1851, p. 34-40.
- 3) Alessandrini, Section de Zoologie du Congrès de Gênes, 1850, 21. Sept. (citiert nach Krukenberg, Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., p. 40).
- 4) Blanchard, Circulation du sang et nutrition chez les Insectes. Ann. des sciences natur. Zool., III. Série, 15, 1851, p. 371-376.

5) Bassi, Système Trachéen des Insectes, ibid., p. 362-371.

- 6) Péligot, Etudes chimiques et physiologiques sur les vers à soie. Compt. rend., 33, 1851, p. 491 und 34, 1852, p. 278.
- 7) Blanchard, Des functions du foie chez les Arachnides. Compt. rend., 41, 1855, p. 1256-1258.

8) Cl. Bernard, Lecons de Physiologie, I, 1855, p. 103.

- 9) Cornalia, Monographia del Bombice del Gelso. Mem. R. Istituto Lombardo di Scienze, Lettere ed Arti, Bd. 6, 1856 (citiert nach Plateau, Mem. Acad. Belg., 41).
- 10) Sirodot, Recherches sur les sécretions chez les Insectes. Ann. des sciences nat., Série 4, Bd. 10, 1858, p. 145.

- S. Basch, Untersuchungen über das chylopoëtische und uropoëtische System der Blatta orientalis, Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. Math.-naturw. Klasse, 33, 1858, p. 234—260.
- 12) C. Heckel, Phénomènes de localisation dans les tissus animaux. Journ. d'Anat. et de la Physiol., 1875, p. 553 (Vergi. auch: De quelques phénomènes de la localisation des substances minérales chez les articulés. Compt. rend., 79, 1874, p. 512).
- 13) F. Plateau, Recherches sur les phénomènes de la digestion chez les Insectes. Mém. de l'Acad. Roy. de Belgique, 41, 1874.
- 14) Jousset de Bellesme, Recherches expérimentales sur la digestion des Insectes et en particulier de la Blatte. Paris 1875 (citiert nach Plateau, Compt. rend., 83, p. 545). Vergl. auch: Travaux originaux de Physiologie comparée. T. 1. Insectes. Paris, Germer-Baillière, 1878.
- 15) Lichtenstein, Bull. de la Soc. Entomolog. de France, 1876, 9. Aug. (cit. nach Méguin, s. u.).
- 16) F. Plateau, Recherches sur les phénomènes de la digestion ches les Myriopodes de Belgique. Mém. de l'Acad. de Belgique, 42, 1876. Compt. rend., 83, p. 566.
- 17) Note sur les phénomènes de la digestion et sur la structure de l'appareil digestif chez les Phalangides. Bull. Acad. de Belgique, 2. Série, 42, 1876, p. 719—754.
- 18) Sur la digestion chez les Insectes; remarques à propos d'un travail récent de M. Jousset. Compt. rend., 82, 1876, p. 340-342.
- 19) Note sur les phénomènes de la digestion chez la Blatte américaine (Periplancta americana). Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 2. Série, 41, 1876, p. 1206—1233. Compt. rend., 83, 1876, p. 545--546.
- 20) Jousset de Bellesme, Recherches sur la fonction des glandes de l'appareil digestif des Insectes. Compt. rend., 82, 1876, p. 97—99.
- 21) Réponse à la réclamation de M. F. Plateau au sujet de la digestion des Insectes. Ibid., p. 461—463.
- 22) Méguin, Note sur la faculté qu'ont certains Acariens, avec ou sans bouche, de vivre sans nourriture pendant des phases entières de leurs existance et même pendant toute leur vie. Compt. rend., 83, 1876, p. 993—995.
- 23) F. Plateau, Recherches sur la structure de l'appareil digestif et sur les phénomènes de la digestion chez les Araneïdes dipneumones.

  Série 2, Bd. 44, 1877, p. 129-181.
- 24) Note additionelle au mémoire sur les phénomènes de la digestion chez les Insectes. Ibid., p. 710.
- 25) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Beiträge zur Kenntnis der Verdauungsprozesse. Unters. d. physiol. Inst. Heidelberg, II, 1878, p. 1—45.
- 26) Nachträge zu meinen vergl.-physiol. Untersuchungen über die Verdauungsvorgänge. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 64-65.
- 27) Ph. Bertkau, Ueber den Bau und die Funktion der sogenannten Leber bei den Spinnen. Arch. f. mikrosk. Anat., 23, 1881, p. 224. Ueber den Verdauungsapparat der Spinnen. Ibid., 24, 1885, p. 398—451.
- 28) J. Frenzel, Ueber Bau und Thätigkeit des Verdauungskanals der Larve von Tenebrio molitor, mit Berücksichtigung anderer Arthropoden. Berliner entomolog. Zeitschr., 26, 1882, p. 267—313. Vergl. auch: Einiges über den Mitteldarm der Insekten. Arch. f. mikrosk. Anatomie, 26, p. 287.
- 29) O. Kellner, Chemische Untersuchungen über die Entwickelung und Ernährung des Seidenspinners. Landwirtschaftl. Versuchsstationen, 30, 1884, p. 59.
- 39) Miall u. Denny, Studies in Comparative Anatomy. 3. The structure and life history of the Cockroach (Periplaneta orientalis). London and Leeds 1886 (citiert nach Zool. Jahresber. f. 1887).
- 31) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Vorträge, 1886.
- 32) Vangel, Beiträge zur Anatomie, Histologie und Physiologie des Verdauungsapparates des Wasserkäfers Hydrophilus piccus. Nat. Hefte Pest, 10, 1886, p. 190 (cit. nach Cuénot, s. u.).
- 33) Lemoine, Annales de la Soc. Entomol. de France, 6. Série, 7, 1887, p. IV u. V.
- 34) L. Liebermann, Tierisches Dextran, ein neuer gummiartiger Stoff in den Exkrementen einer Blattlaus. Pflüger's Arch. für Physiologie, 40, 1887, p. 454—458.
- 35) Liebermann u. Horvath, Mathemat. und naturwiss. Berichte aus Ungarn, 5, p. 63 u. 108; ref. Naturw. Rundschau, 3, 1888, p. 543.

- 36) J. Gazagnaire, Des glandes salivaires dans l'ordre des Coléoptères. Compt. rend., 102, 1886, p. 772-774.
- 37) Beauregard, Sur la digestion chez les Vésicants. Compt. rend. de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, 16. Session, Toulouse, II. Partie, 1887, p. 662-664.
- 38) C. Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1887, p. 456, 463, 479, 483, 493.
- G. Horvath, Die Exkremente der gallenbewohnenden Aphiden. Wien. Entmol. Zeitung,
   p. 249.
- 40) Kowalevsky, Ein Beitrag zur Kenntnis der Exkretionsorgane. Biol. Centralbl., 9, 1889, p. 33.
- 41) E. Verson, Chemisch-analytische Untersuchungen an lebenden Puppen, Raupen und Schmetterlingen. Zool. Anzeiger, 13, p. 558—559 (cit. nach Zoolog. Jahresber., 1890).
- 42) L. Blanc, Sur la coloration de la Soie par les aliments. Compt. rend., 111, 1890, p. 280-282.
- 43) J. Frenzel, Die Saftentleerung der Schmetterlinge nach deren Ausschlüpfen. Zool. Anz., 13, p. 579-580 (citiert nach Zool. Jahresber., 1890).
- 44) Adlerz, Om digestionssecretionen jemte näg1a dermed sammenhängende fenomen hos Insecter och Myriopoder. Bih. k. Svenska Vet. Akad. Handl., Bd. 16, 1890, Afd. IV, No. 2 (citiert nach Cuénot, s. u.).
- 45) A. B. Griffiths u. A. Johnstone, Physiology of Invertebrata, 1892, p. 100-101. Vergl. auch: Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 15, p. 113.
- 46) O. H. Latter, The secretion of Potassium hydroxide by Dicranura vinula. Transact. Entomolog. Society London 1892, p. 287 (cit. nach Zool. Jahresber., 1893).
- 48) H. M. Bernard, Notes on some of the digestive processes in Arachnids. Journ. Roy. Micr. Soc., 1893, p. 427—443.
- 49) F. Werner, Die relative Darmlänge bei Insekten- und pflanzenfressenden Orthopteren. Biol. Centralbl., 17, 1894, p. 116-119.
- F. Plateau, Dictionnaire de Physiologie p. Richet: Article "Arachnides", 1, 1895, p. 632-655.
- 51) Jaquet, Jeune prolongé chez le Scorpion. Revue Scientif., 4. Série, Bd. 3, 1895, p. 540.
- 52) Cuénot, Etudes physiologiques sur les Orthoptères. Arch. de Biol., 14, 1896, p. 293-341.
- 53) S. Metalnikoff, Ueber die Absorption des Eisens im Verdauungskanal von Blatta orientalis. Bullet d. k. Akad d. Wiss. zu St. Petersburg, 5. Serie, Bd. 4, 1896. p. 495 (russisch). (Citiert nach Maly's Jahresber. f. Tierchemie, 26, p. 577.)
- 54) W. Nagel, Ueber eiweissverdauenden Speichel bei Insektenlarven. Biol. Centralbl., 16, 1896, p. 51-57 und 103-112.
- 55) Urech, Résultats d'analyses chimiques de la nourriture et des excréments de la chenille de Vanessa urticae. Soc. helvétique de sc. nat., Zürich, 3. und 5. Aug. 1896. Arch. des sciences phys. et nat., 4. Série, Bd. 2, 1896, p. 622.
- 56) Cuénot, La région absorbante dans l'intestin de la Blatte. Critique d'un travail de Metalnikoff. Arch. de Zool. exp. (3), 6, 1898, Notes 65-69.
- 57) Pantel, Le Thrixion Halidayanum. Essai monographique sur les caractères extérieurs, la biologie et l'anatomie d'une larve parasite du groupe des Tachinaires. La Cellule, 15, 1898, p. 135—137.
- N. Vonior, Epithelium digestif des Nymphes d'Aeschna. Bullet. de le Soc. des Sciences de Bucarest, 7, 1898, p. 49. (Citiert nach Cuénot, Arch. de Zool. exp. (3) 6, Note LXVI; Zool. Jahresber. f. 1899, Arthropod. 42).
- 59) Recherches physiologiques sur l'appareil digestif et le tissu adipeux des larves des Odonates. Bull. de la Soc. des Sciences de Bucarest, 7, p. 472-493 (cit. Zool. Jahresber. f. 1899, Arthrop. 42).
- 60) Petrunkewitsch, Die Verdauungsorgane von Periplaneta orientalis und Blatta germanica. Histologische und physiologische Studien. Zool. Jahrbuch, Abtl. Morphologie, 13, 1900, p. 171—190. Vergl. auch Zool. Anz., 22, p. 137—140.
- 61) O. A. Sayce, On the Structure of the Alimentary System of Gryllotalpa australis, with some Physiological Notes. Proc. Roy. Soc. Victoria Melbourne (2), 11, 1899, p. 113—129 (cit. Zool. Jahresber. f. 1899, Arthropod. 43.)
- 62) A. Nazari, Ricerche sulla struttura del tubo digerente e sul processo digestivo del Bombyx morì allo stato larvale. Ric. Labor. anat. Roma, 7, 1899, p. 75-85 (cit. Zool. Jahresber. f. 1899, Arthropod. 57-58.)

- 63) W. A. Dixon, Nature, 57, 1898, p. 365.
- 64) W. Biedermann, Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. I. Die Verdauung der Larven von Tenebrio molitor. Pflüger's Arch. f. Physiol., 72, 1898, p. 105-162. III. Ueber die Funktion der sogen. Leber der Mollusken, ibid., 75, 1899, p. 43-48.
- 65) Grandis und Muzio, Sur les processus d'assimilation du Callidium sanguineum. Arch. ital. de Biol., 29, 1898, p. 315—324.
- 66) Hédon, Dictionnaire de Physiologie p. Richet. Article "Digestion", 4, 1900, p. 935—939.
- 67) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 5. Aufl., 1900, p. 415-443.
- 68) S. Gorka, Beiträge zur Morphologie und Physiologie des Verdauungsapparates der Coleopteren. Allgem. Zeitschr. f. Entomol., 1901, p. 339—341. (Cit. Zool. Centralbl., 9, 1902, p. 92.)

# IX. Vergleich der Ernährungsvorgänge der Wirbeltiere mit denjenigen der Wirbellosen.

In den vorhergehenden Kapiteln sind die auf die Ernährung niederer Tiere bezüglichen Ergebnisse der biochemischen Forschung, soweit dieselben bis jetzt vorliegen, in ihren wesentlichsten Zügen besprochen worden. Zum Schlusse möge eine kurze Erörterung der Frage Platz finden, inwieweit eine Analogie zwischen den physiologischen Verhältnissen der Ernährung der niederen Tiere einerseits und der höchst organisierten Wirbeltiere andererseits besteht.

Fasst man zunächst die niedrigsten Tiertypen ins Auge, so ergiebt sich, dass bei diesen der Schwerpunkt des Ernährungsvorganges in dem Vorwalten intracellulärer Verdauungsprozesse liegt. Die Produktion von Verdauungssäften, die ausserhalb der Zelle eine Umwandlung der Nährstoffe in assimilierbare Produkte bewerkstelligen, tritt bei den Protozoen, Spongien und wohl auch bei den Cölenteraten ganz in den Hintergrund.

Erst bei höher organisierten Tiertypen begegnen wir jenen Formen sekretiver Verdauung, die einen Vergleich mit den Ernährungsprozessen der Wirbeltiere gestatten.

Bekanntlich wird die Verdauung bei Wirbeltieren dadurch eingeleitet, dass das Sekret der Speicheldrüsen der mit Hülfe der Kauorgane zerkleinerten Nahrung beigemengt wird. Die wesentlichste Funktion dieses Sekretes ist jedenfalls eine mechanische, insofern durch Beimengung der Flüssigkeit das Kauen und der Schlingakt wesentlich erleichtert wird. Erst in zweiter Linie dürfte die (übrigens nicht bei allen Wirbeltieren nachweisbare) Fähigkeit des Speichels stehen, durch ein diastatisches Ferment, dass Ptyalin, eine Verzuckerung der Stärke herbeizuführen.

Wirft man einen Blick auf die Gesamtheit jener drüsigen Gebilde, die im Bereiche der niederen Tierkreise mit dem Schlagworte "Speicheldrüsen" zusammengefasst werden, so wird es ohne weiteres klar, dass es sich um morphologisch und physiologisch durchaus heterogene Organe handelt, denen nur ihre anatomische Lage, d. h. die Einmündung

Speicheldrüsen ihrer Ausführungsgänge in den vorderen Abschnitt des Verdauungstraktes, bis zu einem gewissen Grade gemeinsam ist. So scheint bei manchen Würmern, Arthropoden u. a. die verdauende Kraft des Speichelsekretes von grösster biologischer Bedeutung zu sein, insbesondere dort, wo durch den anatomischen Bau der Mundteile und des Oesophagus eine Aufnahme fester Nahrung unmöglich wird und die Tiere daher darauf angewicsen sind, ihre Beute durch das nach aussen ergossene Speichelsekret zu verdauen, um sodann die flüssigen Verdauungsprodukte aufsaugen zu können. Bei sehr vielen Tieren erscheinen die Speicheldrüsen als giftbereitende Organe; es sei hier nur an die eigenartige Nahrungsaufnahme der Cephalopoden, der Schwimmkäferlarven und der Spinnen erinnert (vergl. auch das Kapitel über tierische Gifte). Anderswo wiederum scheinen analoge Organe der Eigenart der Ernährung insoweit angepasst, dass sie eine sekretorische Funktion übernehmen. wie dies für die "Kalkdrüsen" der Regenwürmer behauptet wird; den letzteren wird auch die Aufgabe zugeschrieben, einen Ueberfluss von Säuren zu neutralisieren, während umgekehrt die Drüsen mancher Gastropoden starke Säuren produzieren, angeblich um mit Hilfe derselben Kalkhüllen zu lösen und so indirekt der Nahrungsaufnahme dienstbar zu werden.

Endlich sind auch die Spinndrüsen mancher Insekten, deren Bestimmung dahin geht, das Material zur Anfertigung von Hüllen und Gehäusen zu liefern, als eine Art von Speicheldrüsen anzusehen.

Magensaft

Als zweite Phase der sekretiven Verdauung erscheint bei den Wirbeltieren die Einwirkung des sauren Magensaftes auf die Nahrung. Die Acidität des Magensaftes rührt, wie bekannt, von der Gegenwart freier Salzsäure her, seine eiweissverdauende Kraft von der Anwesenheit des Pepsins. Ausserdem findet sich darin noch ein Enzym, das Labferment (Chymosin), das durch sein Vermögen, Milch zum Gerinnen zu bringen, physiologisch charakterisiert ist.

Die Reaktion, bei der die Eiweissverdauung in den vorderen Partien des Verdauungstraktes niederer Tiere von statten geht, ist teils alkalisch, teils auch sauer. Wie bereits früher auseinandergesetzt worden ist, waren ältere Untersucher vielfach geneigt, überall dort, wo das Lackmuspapier in dem vorderen Anteile des Darmrohres eines niederen Tieres saure Reaktion anzeigte, ohne weiteres anzunehmen, dass eine physiologische Analogie mit dem salzsäurehaltigen Magensafte der Wirbeltiere vorliege. Es muss aber ausdrücklich hervorgehoben werden, dass, wenn man von dem freie Mineral- und organische Säuren enthaltenden Speichel gewisser Gastropoden absieht, thatsächlich bis jetzt in keinem nativen Verdauungssekrete eines wirbellosen Tieres die Gegenwart freier Säure in exakter Weise nachgewiesen worden ist. In einigen Fällen, wo genauer auf diesen Punkt geachtet wurde, ergab sich mit Bestimmtheit, dass die saure Reaktion nur durch die Gegenwart saurer Salze verursacht ist und dass die Eiweissverdauung dementsprechend eher den Charakter einer tryptischen als einer peptischen trägt.

Im Darme der Wirbeltiere wirken auf die Nahrungsbestandteile. welche den Magen verlassen haben, dreierlei Sekrete ein, nämlich der Pankreassaft, die Galle und der Darmsaft.

Pankreassekret Man darf wohl das Pankreas als die wichtigste Verdauungsdrüse des Wirbeltierorganismus bezeichnen. Ihr Sekret entfaltet seine Wirkung sowohl den Eiweisskörpern, als auch den Kohlehydraten und Fetten gegenüber. Die Eiweisskörper erfahren, unter Einwirkung des bei alkalischer Reaktion aktiven Trypsins, eine tiefgreifende Spaltung in Albumosen, Peptone, Amidosäuren etc. Die Pankreasdiastase im Vereine mit einem invertierenden Fermente bewirkt die Umwandlung der Stärke in Dextrine, Maltose und Isomaltose und endlich in Glukose. Das fettspaltende Enzym (Steapsin) spaltet einerseits Neutralfette in Fettsäuren und Glycerin und veranlasst andererseits die feine Verteilung des noch intakten Fettes, indem die entstandenen Fettsäuren sich mit den Alkalien des Darmes zu Seifen vereinigen, welche letzteren auf das Fett kräftig emulgierend wirken. Dass die Funktion des Pankreas sich nicht auf die Bildung der Verdauungsfermente beschränkt, sondern auch die Vorgänge des intermediären Stoffwechsels mächtig beeinflusst, ergiebt sich aus dem Umstande, dass bei manchen Wirbeltieren die Exstirpation der Drüse einen schweren Diabetes zur Folge hat.

Bezüglich der physiologischen Bedeutung des Darmsaftes liegen zu widersprechende Angaben vor, als dass ein abschliessendes Urteil

darüber vorderhand statthaft wäre.

Die Galle ist als das Sekret der Leberzellen anzusehen, dem auch die Absonderungen der Schleimhaut der Gallenblase und der Gallengänge beigemengt sind. Als spezifische Bestandteile der Galle sind die an Alkalien gebundenen Gallensäuren sowie die Gallenfarbstoffe anzusehen. Daneben finden sich geringere Mengen von Fett, Lecithin, Cholesterin, anorganische Bestandteile u. s. w.

Bezüglich der viel umstrittenen Frage, welche Bedeutung der Galle für die Verdauungsvorgänge zukomme, muss auf die Lehrbücher der physiologischen Chemie der Wirbeltiere verwiesen werden, umsomehr, als eine Einigung der Ansichten noch kaum in einem Punkte erzielt ist. Jedenfalls aber ist man von der Meinung, die Galle sei nur als Exkret zu betrachten und besitze überhaupt keine Bedeutung für die Verdauung, zurückgekommen und man wird zum mindesten einen fördernden Einfluss der Galle auf die fettspaltende und wohl auch auf die diastatische Wirkung des Pankreassekretes kaum bestreiten können.

Was die Herkunft der spezifischen Gallenbestandteile betrifft, wird im allgemeinen der Blutfarbstoff als Muttersubstanz der Gallenfarbstoffe angesehen. Hinsichtlich der Gallensäuren, die aus Glykokoll bezw. Taurin in Verbindung mit einer stickstofffreien Säure, der Cholalsäure, bestehen, darf man die erstgenannten Amidosäuren jedenfalls als Eiweissspaltungsprodukte betrachten. Die Herkunft der anderen Komponente,

der Cholalsäure, ist unbekannt.

Die Gallenbereitung ist sicherlich nicht die einzige Funktion der Leber, es unterliegt vielmehr keinem Zweifel, dass dieser grossen Drüse noch eine Reihe weiterer lebenswichtiger physiologischer Aufgaben zufalle. So weiss man, dass die Leber einen erheblichen Teil des Kohlehydratvorrates, über den der Organismus disponiert, in Form von Glykogen aufnimmt, um diese Reservesubstanz nach Bedarf in Form von Zucker wieder verfügbar zu machen.

Neuere Untersuchungen haben ferner ergeben, dass die Leber eine wichtige Rolle bei der Entstehung des Harnstoffs und der Harnsäure spielt, also bei der Bildung jener Produkte, in deren Gestalt der beim Eiweisszerfall auftretende Stickstoff schliesslich den Körper verlässt.

Galla

Ausser diesen fundamentalen Funktionen erfüllt aber die Leber sicherlich noch eine grosse Anzahl wichtiger Aufgaben auf dem Gebiete des intermediären Stoffwechsels, die näher aufzuklären eines der wesentlichsten Ziele physiologisch-chemischer Forschung ist.

Das Pankreas

Sucht man nun, bei Betrachtung der ernährungsphysiologischen Verhältnisse niederer Tiere eine Analogie mit denjenigen der Wirbel-Wirbellosen tiere, so drängt sich zunächst die Wahrnehmung auf, dass die meisten Wirbellosen, soweit sie nicht auf den niedersten Organisationsstufen stehen, allerdings Organe besitzen, die dem Pankreas in gewisser Hinsicht an die Seite gestellt werden können.

Die Grundform des Verdauungstraktes innerhalb der ganzen Tierreihe ist die eines einfachen Rohnes. Diese Grundform erscheint aber dadurch modifiziert und kompliziert, dass die Oberfläche des Darmrohres durch Bildung von blindsackartigen Ausstülpungen vergrössert wird. So entsteht denn eine ungeheuere Mannigfaltigkeit der Formen: die Ausstülpungen erscheinen lang oder kurz, einfach oder verzweigt, in grosser oder kleiner Zahl, bald isoliert, bald aber zu mächtigen drüsigen Gebilden angehäuft. In letzterem Falle handelt es sich um Organe, die einem alten Sprachgebrauche folgend, vielfach mit dem Namen "Leber" bezeichnet werden, thatsächlich aber mit der Wirbeltierleber weder morphologisch, noch aber physiologisch verglichen werden können. Eher können sie, wie dies auch vielfach geschieht, dem Pankreas an die Seite gestellt werden, insofern ihnen die Produktion der wichtigsten Verdauungsfermente zukommt. sich nun aber ältere Untersucher damit zufrieden gaben, die grossen Mitteldarmdrüsen der Mollusken, Crustaceen etc. kurzweg als "Pankreas" bezeichnen, so haben doch neuere Forschungen gelehrt, dass zwischen der Funktion dieser Organe und derjenigen des Wirbeltierpankreas fundamentale physiologische Unterschiede bestehen. Die Drüsenschläuche des letzteren bereiten zwar die verdauenden Enzyme, beteiligen sich aber in keiner Weise an der aktiven Resorption der Verdanungs-Dem "Pankreas" vieler niederer Tiere ist auch die wichtige Funktion übertragen, die durch die Verdauungsfermente in eine assimilierbare Form übergeführten Nahrungsbestandteile aufzunehmen, eine Funktion, die bekanntlich bei den Wirbeltieren ausschliesslich dem Darm zukommt.

Es ist zum mindesten für gewisse niedere Tierformen der Nachweis erbracht, dass die Aufsaugungsprozesse im eigentlichen Darme in ihrer Bedeutung weit zurückstehen hinter den Resorptionsvorgängen. in der eine kolossale Oberflächenentfaltung bietenden Mitteldarmdrüse,

Bereits jene Physiologen, die im Beginne des vorigen Jahrhunderts die ersten Exkursionen auf das Gebiet der vergleichenden chemischen Physiologie unternommen haben, beschäftigten sich mit der Frage, ob die grossen Verdauungsdrüsen niederer Tiere die für die Wirbeltiergalle charakteristischen Substanzen produzieren, und diese Frage taucht seitdem immer und immer wieder noch in der Litteratur auf. Es kann aber nicht zweifelhaft sein, dass es niemals wirklich gelungen ist, bei einem wirbellosen Tiere eine Gallensäure nachzuweisen.

Es ist also keinesfalls eine glücklich gewählte Bezeichnung, wenn man die Verdauungsdrüsen niederer Tiere als "Lebern" bezeichnet und wenn man dies, wie es seit altersher üblich und, der bequemen Aus-

drucksweise wegen, auch im Vorstehenden vielfach geschehen ist, dennoch thut, so muss man sich eben darüber klar sein, dass die Gleichheit der Namen hier keine Gleichheit der Begriffe zur Voraus-

Üebrigens ist zum mindesten eine Funktion der Mitteldarmdrüse bekannt, die beim Wirbeltiere der Leber zufällt. Es ist dies die "Glykogenfunktion", d. h. das Vermögen, einen Kohlehydratvorrat in Form von Glykogen aufzuspeichern. Inwieweit den grossen Verdauungsdrüsen eine ähnliche Bedeutung für die Prozesse des intermediären Stoffwechsels zukommt, wie der Wirbeltierleber, entzieht

sich einstweilen der Beurteilung. Wenn es in künftiger Zeit der chemischen, physiologischen und vergleichend-biologischen Forschung gelungen sein wird, das Dunkel zu lichten, das einstweilen noch über die geheimnisvollen Vorgänge des intermediären Stoffwechsels aller Lebewesen, auch der höchst entwickelten, gebreitet ist, dürfte es voraussichtlich auch auf diesem Gebiete möglich sein, - ähnlich wie dies in der Morphologie zum Teil heute schon der Fall ist, - eine Fülle von heterogenen Wahrnehmungen in organischen Zusammenhang zu bringen und zu verstehen, die uns heute noch unzusammenhängend und unverständlich erscheinen müssen.

## IV. ABSCHNITT.

## Die Exkretion.

## 1. Die Exkretionsvorgänge bei den niedersten Tierformen.

## 1. Exkrete der Protozoen.

a) Im Protoplasma der Protozoen finden sich häufig mannigfach Krystallinische Einschlüsse. Bereits Stein (1859) verEinschlüsse mutete in ihnen "eine Art Harnkörperchen". Entz (1879) erklärte die Gebilde für harnsaures Natron. Bütschli²), einer der ausgezeichnetesten Forscher auf dem Gebiete der Protozoen und ihrer Lebensvorgänge.

Forscher auf dem Gebiete der Protozoen und ihrer Lebensvorgänge, sprach sich bereits vor zwei Decennien ganz bestimmt dahin aus, dass diese Einschlüsse als Endprodukte des Stoffwechsels anzusehen seien und belegte sie mit dem Namen Sekretkörner oder Exkretkörner. "Da die Natur dieser bei Protozoen überhaupt sehr verbreiteten Körperchen", sagt Bütschli, "mit Sicherheit noch nicht festgestellt ist, so bleibt es bis jetzt nur Vermutung, in ihnen, wie ich es gethan, oxalsaures oder, wie Eniz will, harnsaures Salz anzunehmen. Ihre bei Infusorien häufig sehr eigentümliche, büschelig krystallinische Beschaffenheit

hat mich, hauptsächlich mit Hinblick auf ähnliche Krystallbildungen oxalsaurer Salze, zu der ausgesprochenen Vermutung veranlasst."

Gestalt Was die Gestalt der Exkretkörner betrifft, schildert Bütschli
Löslichkeit dieselben als Gebilde, die im durchfallenden Lichte dunkel, im auffallender Exkret- den Lichte dagegen weisslich glänzend erscheinen und sich entweder
körner als wohlausgebildete Krystalle oder als Körner oder als hantel-

den Lichte dagegen weisslich glänzend erscheinen und sich entweder als wohlausgebildete Krystalle, oder als Körner, oder aber als hantelförmige Körper (ähnlich den sogenannten "dumbbells" der Harnsäur") präsentieren. Beobachtet man Exemplare von Paramäcien im polarisierten Lichte bei gekreuzten Nicols, so bietet sich, nach den Angaben von Maupas<sup>4</sup>), ein prächtiges Schauspiel. Auf dem dunklen Grunde erscheinen silberglänzend, in grosser Mannigfaltigkeit der Farben und Formen die das Protoplasma erfüllenden doppelbrechenden Gebilde, die durch die witelen Bewegungen beständig ihre Lage verändern. Auch

durch die vitalen Bewegungen beständig ihre Lage verändern. Auch Schewiakoff in schildert die Gestalten der Exkretkörner als hochgradig wechselnd; bei Paramäcien sah er schief abgestutzte Prismen, zu Garben und Drusen angeordnet, Nadeln, Biskuit- und Hantelformen, auch cylin-

drische, kugelige und ellipsoidische Körner u. s. w.

Hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse wurde festgestellt, dass die Exkretkörner leicht und ohne Gasentwickelung löslich sind in konzentrierten und verdünnten Mineralsäuren, sowie auch in Kali- und

Natronlauge, schwer löslich in heissem Wasser, in Essigsäure und Ammoniak, nicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; Neutralsalze vermehren die Löslichkeit in Wasser erheblich (Maubas 4).

Schewiakoff 7).

b) Was nun die chemische Natur der Exkretkörner betrifft, Harnstlure glaubte Rhumbler<sup>3</sup>) den Nachweis erbracht zu haben, dass es sieh um Harnsäure handle. Grosse Stylonychien wurden auf dem Objektträger mit Salpetersäure erwärmt; nach dem Abdampfen der Säure erschienen die Infusorienleiber hellgelb, die krystallinischen Einschlüsse dagegen deutlich gelbrot; auf weiteren Zusatz von Kalilauge nahmen diese letzteren eine eklatante Blaufärbung an, während das umgebende Protoplasma in Lösung ging.

Weiters behauptet *Griffiths* 5, 6), durch zahlreiche Versuche die Harnsäure als Exkretionsprodukt der Infusorien erkannt zu haben. Eine Anzahl Protozoen (Amöben, Vorticellen oder Paramäcien) wurden auf einen Objektträger gebracht und durch Alkohol abgetötet. Nach Verdrängung des Alkohols durch Salpetersäure wurde vorsichtig erwärmt und der Raum zwischen Objektträger und Deckglas schliesslich mit Ammoniak angefüllt. Innerhalb weniger Minuten traten nun angeblich prismatische Murexidkrystalle von schön purpurroter Farbe auf, die im auffallenden Lichte einen grünen Metallglanz zeigten.

So bestimmt diese Angaben nun auch lauten mögen, vermochte doch Schewiakoff<sup>7</sup>) dieselben keineswegs zu bestätigen. Dieser Autor kultivierte Paramäcium caudatum in Heudekokt unter Zusatz von Fleisch; dabei vermehrten sich die Organismen sehr lebhaft und erschienen von relativ grossen Exkretkrystallen erfüllt. Etwas von dieser Kulturflüssigkeit, die etwa 10000 bis 20000 Paramäcien im Kubikcentimeter enthielt, wurde eingedunstet und der Rückstand mit Salpetersäure versetzt, wobei die Körner in Lösung gingen. Die saure Lösung, am Wasserbade eingedunstet, hinterliess einen eitronengelben, in Ammoniak löslichen Rückstand, der beim Eindampfen mit Natronlauge eine schmutzig-braunrote Färbung annahm. Die Murexidreaktion war also negativ ausgefallen.

Schewiakoff<sup>7</sup>) prüfte nun weiter auf Guanin, da Angaben über das Guanin Vorkommen dieser Substanz bei niederen Tieren vorliegen. Zu diesem Behufe filtrierte er seine Paramäcienkulturen durch kleine Thoncylinder; der gallertige, fast ausschliesslich aus Paramäcien bestehende Rückstand wurde am Wasserbade getrocknet, zerrieben, mit Salzsäure 5 % ausgekocht, und die filtrierte Lösung eingeengt. Sie gab weder die Murexidreaktion noch aber die Guaninreaktionen von Capranica\*); auch zeigten die beim Eindunsten zurückbleibenden Krystalle keineswegs das Ver-

halten des salzsauren Guanins.

Schewiakoff'') meinte vielmehr, aus mikrochemischen Reaktionen Phosphorentnehmen zu können, dass die Exkretkörner zum grössten Teile aus Kalk phosphorsaurem Kalk bestehen; vielleicht enthalten sie ausserdem eine organische Substanz.

<sup>\*)</sup> Capranica (Zeitschr. f. physiol. Chemie, 4, 1880, p. 233) benutzte das charakteristische Verhalten des Guanins gegen Pikrinsäure, chromsaures Kali und Ferricyankalium zum Nachweise dieser Substanz.

Wie sich aus dem Gesagten ergiebt, ist sonach die Frage der chemischen Natur der Exkretkörner keineswegs erledigt; sie würde vielmehr eine weitere Bearbeitung dringend erfordern.

c) Ebensowenig erscheint es sichergestellt, was denn mit den Exkretkörnern geschieht und in welcher Art sie aus dem Protozoenleibe

eliminiert werden.

Pulsierende Vakuole

Rhumbler 3) ist der Meinung, dass sich die Exkretkörner, die er, wie gesagt, für Harnsäure hält, in differenzierten Protoplasmateilen, den "Assimilationskörperchen" anhäufen, die letzteren schliesslich zum Zerfalle bringen und dann durch die pulsierende Vakuole nach aussen befördert werden.

Kontraktile Vakuolen sind bei Süsswasserprotozoen ein gewöhnlicher Befund, während sie bei Meeresbewohnern häufig vermisst werden\*). Durch Zusammenziehung ihrer Wandungen treiben sie ihren flüssigen Inhalt, zuweilen durch einen besonderen Ausführungsgang, nach aussen, um sich nach einiger Zeit wieder zu füllen.

Bütschli2) bezweifelt die Richtigkeit der Angaben Rhumbler's, denen zufolge die Exkretkörner durch die kontraktile Vakuole nach aussen geschafft werden sollen. "Bis jetzt sah keiner der zahlreichen Beobachter je körnige Massen in der Flüssigkeit der Vakuole. Funktionierte letztere in der von Rhumbler angegebenen Weise, so wären die Körner in ihr jedenfalls schon früher gesehen worden."

Arnold Lang 's) spricht sich neuerdings dahin aus, dass die Thätigkeit der pulsierenden Vakuolen zweifellos mit der Respiration in Beziehung stehe, dass jedoch auch eine exkretorische Leistung derselben ausserordentlich wahrscheinlich sei, wenngleich vorläufig nur sehr spär-

liche exakte Beweise dafür vorliegen.

Lösung Exkretkörner

Genauere Angaben über das Auftreten und Verschwinden der Exkretkörner rühren von Schewiakoff<sup>7</sup>) (s. o.) her. Dieser Forscher beobachtete, dass Paramäcien, die ausschliesslich mit Bakterien gefüttert Protoplasma werden, meist kleine Exkretkörner enthalten; wird aber zu der Kulturflüssigkeit in Zersetzung begriffenes Fleisch oder eine Eiweisslösung hinzugefügt, so findet man die Organismen nach einigen Tagen von grossen Krystallen erfüllt, die Schewiakoff, wie oben auseinandergesetzt wurde, für Ablagerungen von phosphorsaurem Kalk hält. So gefütterte Paramäcien erscheinen von Nahrungsvakuolen stark durchsetzt. Eine Ausstossung der Exkretkrystalle durch den "After", d. h. dort, wo unverdauliche Fremdkörper den Infusorienleib verlassen, wurde nie beobachtet, und erscheint auch schon in Anbetracht der Grösse der Krystalle kaum Lässt man nun solche gut genährte, von Krystallen erfüllte Paramäcien hungern, so verschwindet allmählich die Flüssigkeit der Nahrungsvakuolen und nach 1-2 Tagen findet man die Krystalle nicht mehr, wie anfangs, von einer Flüssigkeitsschicht umgeben, vielmehr frei im Endoplasma liegend. Die Krystalle werden nunmehr durch die Plasmacirkulation derart bewegt, dass sie sich allmählich am vorderen und hinteren Körperende, in der Nähe der beiden pulsierenden Vakuolen, ansammeln. Verfolgt man dann ihr Verhalten noch im Laufe einiger (3-4) Tage, wobei es nötig ist, die Infusorien jeden Tag in frisches Wasser zu bringen, damit sich in den Kulturen keine Bakterien ent-

<sup>\*)</sup> Vergl. R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 5. Aufl., 1900, p. 153.

wickeln, so sieht man die Exkretkörner nach und nach an Grösse abnehmen und gleichsam schmelzen, wobei sie meist zu kleinen Bröckeln zerfallen. Nach weiteren 1-2 Tagen sind sämtliche Krystalle verschwunden; die Paramäcien erscheinen vollkommen durchsichtig und abgemagert und gehen bald zugrunde, wenn man ihnen keine Nahrung zukommen lässt. Werden sie dagegen in eine Nührflüssigkeit gesetzt, so bilden sich wiederum Nahrungsvakuolen und im Anschluss daran neue Exkretkrystalle.

Es scheint also, dass die Exkretkörner im Protoplasma gelöst und in gelöstem Zustande, nicht aber als solche, durch die kontraktilen Vakuolen nach aussen befördert werden. Sollte es sich wirklich um phosphorsauren Kalk handeln, so könnte sich, wie Schewiakoff meint, der Vorgang aus einer Umwandlung des schwer löslichen neutralen in das leicht lösliche saure Salz einfach erklären lassen.

Eine Erscheinung ganz heterogener Art ist das Auftreten dunkler Schwefelablagerung Körner im Protoplasma von Infusorien, die in schwefelwasserstoffhaltigen Gewässern leben. Ferdinand Cohn 1) hat darauf hingewiesen, dass es sich um Ablagerungen von Schwefel handle, die offenbar durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs in den Geweben entstehen.

### 2. Exkrete der Cölenteraten.

Unsere Kenntnisse hinsichtlich der Exkretionsvorgänge bei den Cölenteraten sind überaus dürftig und ohne jede feste Grundlage.

Carus 9) (1853) hielt die Mesenterialfilamente der Anthozoen für eine Art Nieren, eine Vermutung, der auch schon früher Bergmann und Leuckart Ausdruck gegeben hatten. "Ich möchte den eigentümlichen Zellinhalt", sagt Carus bei Besprechung dieser Gebilde, "nach wenigen mit denselben angestellten, jedoch aus Mangel an Material nicht ganz vollständigen chemischen Versuchen für Guanin halten."

Kölliker, Gegenbauer und H. Müller 10) fanden bei Gelegenheit von Untersuchungen, die sie 1852 in Messina ausführten, unter der sogen. Leber eines Schwimmpolypen, der zur Familie der Velelliden ge-hörigen Porpita ein eigentümliches Organ in Gestalt einer milchweissen Platte. Dieses enthält grosse Mengen von Nadeln, Täfelchen und krystallinischen Körnern. Die genannten Gebilde sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak. in organischen und Mineralsäuren; sie verschwinden beim Verbrennen, sind schwefelfrei, geben, mit Salpetersäure eingedunstet, einen citronengelben Rückstand, der auf Zusatz von Ammoniak rötlichgelb wird; aus der salzsauren Lösung scheiden sich Krystalle vom Aussehen des salzsauren Guanins ab. Die vorerwähnten Autoren gelangten auf Grund dieses Verhaltens zur der Vermutung, dass es sich um Guanin handle und dass das betreffende Organ als "Niere" aufzufassen sei. Später wies aber Bedot 12) darauf hin, dass jene Krystalle, die Kölliker als Guanin bezeichnet hat, in Wirklichkeit nicht etwa der "weissen Platte" eigentümlich sind, vielmehr einem Kanalsystem, das das gesamte "Centralorgan" durchsetzt.

Krukenberg 11) bemühte sich vergebens, in den Mesenterialfilamenten verschiedener Actinien, ebenso wie auch bei Spongien (Myxilla, Tethya, Euspongia) Harnsäure nachzuweisen.

Vollständigkeitshalber sei noch bezüglich der Spongien hinzugefügt, dass Bidder 13) bei Hornschwämmen gewisse Zellgranula für ein stickstoffhaltiges Exkret hielt, das sich zu "Spongin" umgestaltet habe und dass Masterman 14) annimmt, exkretorische Substanzen würden durch wandernde Mesodermzellen oder umgewandelte Choanocyten entfernt, die den Schwammkörper durch seine ektodermale Oberfläche verlassen.

Thatsächlich sind also einstweilen die physiologischen Exkretionsvorgänge aller Cölenteraten im weiteren Sinne des Wortes in tiefstes Dunkel gehüllt.

#### 3. Exkrete der Echinodermen.

Harnsäure a) Was zunächst die Exkretionsorgane der Asteriden betrifft, hatte Darmblind- bereits Johannes Müller 15) die Vermutung geäussert, dass vielleicht den Blindsäcken des Enddarmes die Funktion von Nieren zukomme. Asteriden Er sammelte daher, in Gemeinschaft mit Troschel, die betreffenden Organe zahlreicher Seesterne und untersuchte die getrocknete Masse auf

Harnsäure, jedoch mit negativem Erfolge.

50 Jahre später unterzog sich Griffiths 24) der Mühe einer analogen Untersuchung. Er versetzte die aus den "Magentaschen" von Uraster gesammelte klare Flüssigkeit mit Alkohol und erhielt eine Fällung, bestehend aus rhombischen, in Wasser löslichen Krystallen, welche die Murexidreaktion gaben. Weiters dunstete er das Sekret ein, extrahierte mit absolutem Alkohol, nahm den in Alkohol unlöslichen Rückstand in kochendem Wasser auf und versetzte die filtrierte Lösung mit cinem Ueberschusse von Essigsäure. Es kam zu einer Abscheidung von Krystallen, die Griffiths auf Grund mikrochemischer Reaktion für Harnsäure erklärte.

Die alkoholische Lösung wurde eingedampft; da die wässerige Lösung des Rückstandes mit Merkurinitrat keine Fällung, mit Natriumhypochlorit keine Stickstoffentwickelung, mit Salpetersäure keine charakteristischen Krystalle gab, da ferner bei Destillation mit Natriumkarbonat im Destillate kein Ammoniak nachweisbar war, hielt Griffiths die Gegenwart von Harnstoff für ausgeschlossen. Auch Guanin schien nicht vorhanden zu sein.

Exkretorische

Gegen die, wie es scheint, eine Zeit lang verbreitete Annahme, Funktion dass die sogen. ovoide Drüse, die Tiedemann'schen Körperchen und auch die Poli'schen Blasen der Asteriden als Exkretionsorgane aufzufassen seien, nahm Cućnot 17) Stellung, indem er die Meinung aussprach, die Funktion der genannten Organe bestehe in der Bildung jener Pigmentzellen, die in der Flüssigkeit des Gefässsystems und der Leibeshöhle angetroffen werden.

Nun wären es aber nach Durham's 23) und nach Chapcaux's Untersuchungen gerade die genannten Wanderzellen, welche in die Leibeshöhle eingeführte Fremdkörperchen aufnehmen und durch die Wand der Kiemenbläschen, vielleicht auch durch die Poren der Madreporenplatte hindurch nach aussen befördern, derart, dass H. Ludwig!) den Schluss, dass diese phagocytären Zellen den Mangel echter Nieren zu ersetzen vermögen, für gerechtfertigt erachtet. Ebenso spricht Jourdain 22) den von den interradialen Drüsen produzierten Wanderzellen

das Geschäft der Exkretion zu.

Die Exkretion. 263

Kowalevsky 19) injizierte durch Anstechen eines Ambulakralfüsschens das Wassergefässsystem von Astropecten mit Karmin und fand nach einigen Tagen, nachdem die Färbung der Gefässflüssigkeit verschwunden

war, die Tiedemann'schen Körperchen tiefrot gefärbt.

In einer Untersuchung neuesten Datum hat nun Cuénot 32) auf Grund von Injektionsversuchen mit Farbstoffen die Meinung geäussert, es gäbe bei Asteriden 2 Kategorien exkretorischer Zellen: Die "Nephrocytes à indigo", welche aus dem Epithel der Radialschläuche bestehen, und die "Néphrocytes à carminate", welchen die peritonealen Epithelzellen der Leibeshöhle, sowie auch gewisse Zellen der Tiedemann'schen und ovoiden Drüse angehören. Die Zerfallsprodukte der verschiedenen Nephrocyten gelangen in die Leibeshöhle, werden darin von Phagocyten aufgenommen und auf dem Wege der Kiemen nach aussen befördert ("Phagocytose eliminatrice").

b) Bei Echiniden beobachtete Kowalcvsky<sup>19</sup>) nach Injektion von Karmin in die Leibeshöhle eine Ablagerung des Farbstoffes in der sogenannten ovoiden Drüse, einem in der Nähe des Steinkanals gelegenen Organe. Die, wie es scheint, zuerst von Perrier und Köhler vertretene Meinung, dieses Gebilde sei ein eigentliches Exkretionsorgan, wurde später durch Untersuchungen von P. und F. Sarasin unterstützt.

Leipoldt25), ein Schüler H. Ludwig's, wendet sich jedoch gegen diese Auffassung und hält die einfache Thatsache, dass karminsaures Ammon in der ovoiden Drüse abgelagert werde, nicht für ausreichend, um daraus physiologische Schlüsse zu ziehen. "Das Eine lässt sich mit Sicherheit behaupten", sagt Leipoldt, "dass das Organ keine Drüse, vor allem keine Niere im Sinne von P. und F. Sarasin sein kann, wie sich dies aus dem Fehlen eines Drüsenepithels und dem Mangel einer Verbindung mit der Leibeshöhle, vor allem aber auch daraus ergiebt, dass, wie Ludwig bewiesen hat, im Steinkanal nur eine nach innen führende, nicht eine ausführende Strömung vorhanden ist, etwa ausgeschiedene Stoffe also auch nicht aus dem Körper des Tieres nach aussen geführt werden "Nimmt man aber die Möglichkeit an", fügt er allerdings können." nachträglich hinzu, "dass der flüssige Inhalt des Hohlraumes, wenn auch nur durch sehr schwache Diffusionsströmungen nach aussen gelangen könne (Cuénot), so scheint mir schliesslich kein Grund vorhanden zu sein, weshalb nicht überhaupt das Organ als Respirations- oder Exkretionsorgan diezen könne."

Die Physiologie der Exkretion bei den Echiniden ist also, dem

Gesagten zufolge, noch gänzlich dunkel.

c) Etwas besser orientiert sind wir über die einschlägigen Verhältnisse bei den Holothurien (Seewalzen).

Eine Reihe neuerer Arbeiten [Barthels 26), Hérouard 27), E. Schultz 28), Bordas 29, 30)] haben gezeigt, dass die bereits viel früher von Pourtalès, Oken, Huxley, sowie von Danielssen und Koren und anderen Forschern geäusserte Meinung, den baumförmigen Organen (Wasserlungen) der Seewalzen komme eine exkretorische Funktion zu, wohl begründet ist.

Carus behauptete, in den Cuvier'schen Organen von Cucumaria Cuvier'sche Holothuria pentactes Guanin gefunden zu haben. Bordas 30) meint aber, es sei nahezu sicher, dass sich diese Beobachtung nicht auf die Cuvier'schen Organe als solche, sondern auf die Wasserlungen beziehe. Die ersteren, von Johannes Müller nach ihrem Ent-

Holothurien

decker benannten eigentümlichen Anhangsorgane finden sich nämlich im Zusammenhange mit den Wasserlungen. Auch Jacger (1833) bezeichnete die Cuvier'schen Organe als nierenartige Gebilde, wogegen Semper geltend machte, dass sie nicht etwa konstant vorkommen, vielmehr den meisten Holothurien gänzlich fehlen. Auf diese Organe beziehen sich wohl die Angaben von Sclenka 16), der schlauchförmige Anhangsgebilde der Wasserlungen mit negativem Erfolge auf Harnsäure untersuchte.

Wasserlungen der Halothurien

E. Schultz <sup>28</sup>) beobachtete nun, dass in die Leibeshöhle von Holothurien injizierte Tuschekörnchen zunächst von Wanderzellen aufgenommen werden und mit diesen in die Wand der Wasserlungen wandern; die Zellen durchsetzen das Bindegewebe und gelangen unter das innere Epithel; dieses wird abgehoben und platzt schliesslich, derart, dass die Phagocyten in Freiheit gesetzt werden, in das Lumen der Wasserlunge hineinfallen und mit dem Wasserstrome nach aussen geschafft werden. Neben den Tuschekörnchen fand Schultz auch Anhäufungen von Krystallen unter dem Epithel, die angeblich keine Murexidreaktion gaben und weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch von Königswasser gelöst wurden.

Nach Hérouard<sup>27</sup>) wird die bindgewebige Wand der Kiemenbäume auf beiden Seiten von einer flachen Zellenlage überkleidet; zwischen den Zellen finden sich Stomata, ähnlich denjenigen, die v. Recklinghausen bei Wirbeltieren beschrieben hat. Das flache peritoneale Endothel liegt der bindegewebigen Wand nicht unmittelbar auf, sondern ist nur durch Bänder daran geheftet, derart, dass eine subendotheliale Lakune entsteht, in der die mit Exkretstoffen beladenen Phagocyten frei cirkulieren können.

Die von gelbbraunen Granulationen erfüllten zelligen Elemente im Lumen der Kiemenästchen wurden bereits von Semper als gelbe Körnerhaufen beschrieben. Nach Bordas 30) finden sich im Lumen der Endampulle der Wasserlungen und im Ausführungsgange derselben neben Zellfragmenten verschiedene Krystallgebilde: einerseits die für Harnsäure charakteristischen Rosetten und Wetzsteinformen, andererseits Rosetten vom Aussehen des harnsauren Natrons und endlich Stechapfelformen, ähnlich denjenigen, welche für das harnsaure Ammon charakteristisch Zum Zwecke des Harnsäurenachweises bediente sich Bordas des sind. Garrod'schen Verfahrens: Etwas von der aus den Wasserlungen stammenden Flüssigkeit wurde mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und sodann ein Faden eingelegt. Nach eintägigem Stehen hatten sich feine Kryställchen am Faden angesetzt. Diese mit Salpetersäure eingedampft, lieferten einen Rückstand, der sich, Ammoniakdämpfen ausgesetzt, schön purpurrot, auf Zusatz von Kalilauge blaurot färbte.

Dagegen fand O. Cohnheim<sup>33</sup>), der auf Grund seiner Versuche zu der Annahme gelangte, die Stickstoffausscheidung erfolge bei Holothurien nur auf dem Wege des Darmes, dass der Kot derselben weder die Murexidreaktion zeigt, noch aber an Natronlauge eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Substanz abgiebt.

Cohnheim hielt Holothurien, sowie auch Exemplare von Astropecten und Ophioderma in einem verschlossenen Wassergefässe, durch das ein Luftstrom passierte; indem er die austretende Luft in ein Gefäss mit einem abgemessenen Volumen Normalsäure einleitete, vermochte er zu konstatieren, dass diese Tiere kein freies Ammoniak an das äussere Medium abgeben.

Da die Wasserlungen bei gewissen Holothurien ganz fehlen, ergab sich Exkretion die Frage, wie sich denn bei diesen die Exkretion gestaltet. Versuche, Synaptiden die E. Schultz 28) an der zu den Synaptiden zählenden Chirodota pellucida ausführte, zeigten, dass in die Leibeshöhle injizierte Farbstoffkörnchen auch hier von Wanderzellen aufgenommen werden. Diese gelangen in merkwürdige, am Mesenterium aufsitzende Trichterorgane und aus der Basis des Trichters durch einen engen, das Mesenterium durchsetzenden Kanal in das Bindegewebe der Haut. Schultz vermutet. dass bei den Synaptiden auch die physiologischen Ausscheidungsprodukte diesen Weg einschlagen und durch die Haut nach aussen gelangen.

### 4. Exkrete der Würmer.

a) "Wenn Leibeshöhle und Blutgefässe noch nicht entwickelt sind", Proto-nephridien sagt R. Hertwig 52) bezüglich der Exkretionsorgane der Würmer, "so und müssen die Exkretionsröhren, um die Exkrete aus den Geweben ableiten segmentalorgane zu können, sich verästeln und den Körper nach allen Richtungen nach Art einer Drainage durchsetzen, wobei sie häufig sich zu einem an Blutkapillaren erinnernden Netzwerke verbinden (Protonephridien der parenchymatösen Würmer). Die Anfänge des Kanalsystems sind blindgeschlossene Röhrchen, die an ihrem Grunde mit lebhaft schlagenden Wimperbüscheln, den Flimmerläppchen, ausgerüstet sind. Aus dem Kanalsystem führen ein oder mehrere Hauptstämme nach aussen. Kurz vor der Ausmündung (Porus excretorius) findet sich meist eine kontraktile Ausweitung, die Harnblase."

"Mit der Entwicklung der Leibeshöhle wird eine Centralstätte wie für die Ernährung, so auch für die Aufsammlung der Exkretstoffe geschaffen. Aus ihr leiten die Nephridien, Schleifen oder Segmentalkanäle nach aussen, meist einfache, an beiden Seiten geöffnete Röhren; die eine Oeffnung führt nach aussen, die andere kommuniziert nach der Leibeshöhle mittels eines Flimmertrichters oder Nephrostoms, einer weiten Mündung, deren lebhafte Flimmerung in den Kanal einleitet und die Exkretstoffe (bei Anneliden mit Guanin beladene Peritonealzellen, die zerfallen, - Chloragogenzellen - nach aussen treibt."

So besteht das Exkretionssystem der Trematoden aus einem feinen Netze von Gefässen, die mit Wimperkölbehen beginnen und die Gewebe nach allen Richtungen hin durchsetzen. Die Gefässe vereinigen sich zu zwei grösseren seitlichen Stämmen und diese münden wiederum in eine kontraktile Harnblase am hinteren Körperende aus. - Aehnliches gilt auch für die Cestoden wo zwei seitliche, durch Queranastomosen verbundene Langstämme den Körper seiner ganzen Länge nach durchsetzen und meist in eine, am rückwärtigen Körperpole gelegene, mit Exkretionsporus versehene Blase ausmünden. Die Längsstämme sind auch hier die Ausführungsgänge zahlreicher feiner, sich in den Geweben verästelnder Gefässe. Dagegen münden die beiden Seitenkanäle der Nematoden mit einer gemeinsamen Oeffnung in der Gegend des Pharynx aus.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Anneliden. Hier nimmt der Exkretionsapparat die Form von paarigen Segmentalorganen an.

Es sind dies meist schleifenartig gewundene Kanäle, die einerseits mit einer flimmernden Oeffnung, dem Wimpertrichter, in der Leibeshöhle beginnen, andererseits an der Körperoberfläche frei ausmünden und sich, paarweise angeordnet, in den einzelnen Segmenten wiederholen (vergl. Claus 35).

Fütterungs-

b) Zahlreiche Forscher bemühten sich, die physiologischen Exkretionsund Injektions- verhältnisse im Organismus der Würmer durch Fütterungs- und Injektionsversuche mit Farbstoffen aufzuklären. So fand Eisig 36) Farbstoffen bei mit Karmin gefütterten Capitelliden, dass noch viele Monate, nachdem die Zufuhr des Farbstoffes aufgehört hatte, erhebliche Mengen desselben in den Nephridien zurückgehalten wurden.

Kükenthal 39) fütterte Regenwürmer mit Karmin und beobachtete, dass die Farbstoffteilchen einerseits direkt aus der Darmwand mit Lymphkörperchen in die Leibeshöhle wandern, andererseits aber erst im Blute gelöst, sodann aus dem Blute durch "Chloragogenzellen" aufgenommen werden und mit diesen auch schliesslich in die Leibeshöhle gelangen. Die Entfernung der aufgenommenen Fremdkörper aus der Leibeshöhle durch die Nephridien vermochte er aber niemals zu beobachten; die Karminkörnchen wanderten angeblich mit den Lymphzellen in die Haut und von da aus, wohl durch die Drüsenöffnungen, nach aussen.

In klarer Weise tritt dagegen die physiologische Bedeutung der Segmentalorgane in den Versuchen Kowalevsky's 40, 46) zutage. jektion von Hirudineen (Nephelis, Clepsine, Hirudo) mit Karmin oder Sepienschwarz fanden sich die 13 Paare von Nephridien rot, bezw. schwarz gefärbt, und ähnliches wurde auch für andere Anneliden festge-Die gesamten Farbstoffpartikelchen gelangen in die Wimpertrichter und von da aus in die Zellen der Nephridien, in denen sie sehr lange Zeit hindurch zurückgehalten werden. Schneider 50), ein Schüler Kowalcvsky's, stellte fest, dass die Nephridialzellen vieler Anneliden die Eigenschaften von Phagocyten besitzen. Bei der Ausscheidung von Indigokarmin scheinen dagegen die Chloragogenzellen eine Rolle zu spielen; zum mindesten beobachtet man eine Anhäufung des Farlstoffes in denselben [Kowalevsky 46), Cuénot 48)]. Die Chloragogenzellen scheinen in der Leibeshöhle zu zerfallen und schliesslich ihren Inhalt durch die Nephridien nach aussen zu entleeren.

Ein abweichendes Verhalten zeigen nach Metalnikoff<sup>49</sup>) die Exkretionsvorgänge bei den Gephyreen. Injiziert man einem Sipunculus nudus ein Gemenge von Ammoniakkarmin und Indigokarmin, so wird ersteres von einzelligen Elementen der Leibeshöhle aufgenommen, letzteres hingegen durch die Segmentalorgane eliminiert.

Die Annahme, dass die Chloragogenzellen ("Exkretophoren") Abfallsprodukte des Stoffwechsels in sich aufzunehmen vermögen und so bei den Exkretionsvorgängen eine wesentliche Rolle spielen, fand neuerdings durch gründliche Untersuchungen von A. Graf<sup>51</sup>), der Hirudineen mit Karmin fütterte, eine Stütze. Graf nimmt an, dass die mit Exkretionsprodukten beladenen Zellen durch chemotaktische Reize in die Nähe der Trichter gelockt und daselbst durch ein basisches Sekret zum Zerfall gebracht werden, worauf die freigewordenen Körnchen durch die Flimmerbewegung in die Trichter gelangen.

c) Es ergiebt sich nun die weitere Frage, in welcher Form denn die Hauptmenge des Stickstoffes den Organismus der Würmer verlässt.

Guanin

Wagener<sup>34</sup>) (1852) fand die Exkretionsorgane eines Trematoden (Distoma hystrix) mit einer weissen Masse strotzend gefüllt. Lieberkühn konstatierte bei Untersuchung derselben, dass bei Behandlung mit Salpetersäure und sodann mit Ammoniak nicht die Purpurfärbung des Murexids auftritt, vielmehr eine gelbe Färbung, wie sie das Guanin liefert.

H. Eisig 36) untersuchte Konkretionen aus den Nephridien von Capitelliden. Er fand dieselben unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Mineralsäuren und fixen Alkalien und befähigt, mit beiden krystallisierbare Verbindungen zu liefern. Er vermutete auf Grund des mikrochemischem Verhaltens. dass es sich um Guanin handle. Weyl36) war auch thatsächlich imstande, allerdings bei Untersuchung der ganzen Tiere, die Gegenwart von Guanin festzustellen. Die Capitelliden wurden zerkleinert und mit kochendem Wasser ausgezogen. Die filtrierte Extraktionsflüssigkeit wurde mit Kupferacetat gefällt, der Niederschlag gewaschen und unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. "Das kupferfreie Filtrat gab nach dem Eindampfen Krystalle; diese wurden abgepresst, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Das fast farblose Filtrat ergab beim Eindunsten die charakteristischen Krystalle Die Krystalle zeigten die charakteristischen des salzsauren Guanins. Reaktionen mit Salpetersäure und Natronlauge. Sie wurden zur Gewinnung der freien Base mit Ammoniak eingedampft. Der mit Wasser (zur Entfernung von Salmiak) extrahierte Rückstand ergab gleichfalls die Reaktion mit Salpetersäure und Natronlauge. Es wurde wieder in das Chlorhydrat und in das von Capranica als für Guanin charakteristisch angesehene Pikrat verwandelt."

Von besonderem physiologischen Interesse ist die Entdeckung Eisig's 36), dass die gelben Exkretbläschen und Konkretionen aus den Nephridien von Capitella nicht nach aussen, sondern vielmehr in die Haut hinein entleert werden und sich derart in letzterer verbreiten, dass eine gelbe Pigmentierung des Tieres zustande kommt. Die von Eisig ausgegesprochene Vermutung, dass diese merkwürdige Beziehung zwischen Hautpigment und Exkretion keinen isoliert dastehenden Fall bilden, sondern einen in der Natur weit verbreiteten Vorgang bedeuten dürfte, hat inzwischen durch die schönen Untersuchungen von Hopkins über die exkretorischen Färbungen gewisser Schmetterlinge ihre Bestätigung gefunden

Hinsichtlich des Guanins in seiner Bedeutung als Exkretionsprodukt der Würmer wären hier noch Untersuchungen von Schaeppi 44) zu erwähnen. Dieser Autor glaubt, im chloragogenführenden Peritonealbindegewebe von Ophelia radiata Guanin nachgewiesen zu haben: Das Gewebe wurde 3 Stunden lang mit 10 % Schwefelsäure gekocht, heiss filtriert, das Filtrat mit Aetzbaryt neutralisiert, wiederum heiss filtriert, auf einige Kubikcentimeter eingeengt und mit Salzsäure angesäuert. "Die Weyl'sche Methode ergab die charakteristischen Krystalle des salzsauren Guanins. Mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt, schossen aus der salzsauren Lösung die ebenfalls für Guanin charakteristischen, gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Nach Abdampfen mit Salpetersäure und Zusatz von Natronlauge trat Rotfärbung ein, welche sich bei weiterem Erwärmen in einen deutlich violetten Farbenton verwandelte. Durch die qualitative Analyse wurde also der mikrochemische

Nachweis des Guanins im Peritonäum und den Nephridien vollauf bestätigt."

Harnsäure

d) Ziemlich isoliert scheint eine Angabe von Griffiths <sup>37, 38, 42</sup>) zu stehen, der in den Nephridien von Hirudo, Lumbricus und bei einem Nematoden (Anguillula brevispinus) Harnsäure nachgewiesen haben will\*). So giebt er an, er habe aus den Nephridien einer grossen Zahl von Blutegeln eine klare Flüssigkeit gesammelt, diese nach Zusatz heisser, verdünnter Natronlauge mit Salzsäure versetzt und einen krystallinischen Niederschlag erhalten, der die Murexidreaktion gab und in Natriumkarbonat löslich war; die Lösung, auf ein mit Silbernitrat getränktes Filtrierpapier gegossen, habe einen dunklen Fleck von metallischem Silber erzeugt.

Marchal<sup>41</sup>) vermochte bei sorgfältiger Nachprüfung die Angaben von Griffiths keineswegs zu bestätigen. Entnimmt man mit Hülfe einer fein ausgezogenen Glaskanüle die in den Segmentalorganen von Hirudo medicinalis enthaltene Flüssigkeit, so erhält man nur wenige Tropfen eines keineswegs klaren, vielmehr stark getrübten Sekretes, das keine

Murexidreaktion giebt.

Um eine grössere Menge von Untersuchungsmaterial zu gewinnen, verfuhr nun Marchal in folgender Art: Die Blutegel wurden mit Chloroform getötet, am Boden einer Sektionsschale fixiert; ein langer Schnitt durchtrennte die Haut und die Dorsalseite des Darmrohres der ganzen Länge nach. Nachdem die Lappen auseinandergezogen und mit Stecknadeln fixiert worden waren, kam der mühsamste Teil der Arbeit, indem die untere, die Segmentalorgane überdeckende Wand des Darmrohres mit Hülfe einer Pincette stückweise entfernt werden musste. Nach Freilegung der Segmentalorgane wurden 2 lange schmale, die ganze Dicke der Leibeswand umfassende Streifen derart herausgeschnitten, dass in jeden derselben sämtliche Nephridien einer Seite zu liegen kamen. Schliesslich wurden die weichen, die Segmentalorgane enthaltenden Teile jedes Bandes durch Abschaben von der zähen Hautdecke getrennt.

Die auf diese mühsame Art gesammelten Segmentalorgane von 20 Blutegeln verrieb *Marchal* mit Glaspulver, extrahierte sie mit kochendem Wasser und dampfte die filtrierte Flüssigkeit ein. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert, das in Alkohol Unlösliche in schwachem Kali gelöst und die filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt: Es entstand nur ein spärlicher amorpher Niederschlag, der ebensowenig, wie die überstehende Flüssigkeit, die Murexidreaktion gab. Die Gegenwart von Harnsäure in den Segmentalorganen des Blutegels kann demnach

ausgeschlossen werden.

Die vorerwähnte alkoholische Extraktionsflüssigkeit von alkalischer Reaktion und starkem trimethylaminartigen Geruch wurde eingedunstet und der in Wasser gelöste Rückstand mit Platinchlorid versetzt. Ein aus Oktaëdern bestehender Niederschlag (Platinverbindung des Ammoniums oder des Trimethylamins) wurde abgetrennt. Aus dem Filtrat schied sich beim langsamen Eindunsten die in schönen Nadeln und schiefen Prismen krystallisierende Platinverbindung einer alkaloidartigen Substanz ab.

<sup>\*)</sup> Nach Willem 47) wären die Chloragogenzellen von Arenicola mit harnsaurem Natron beladen.

### Litteratur.

### a) Protozoen.

- t) F. Cohn, 52. Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Sitzungsber. vom 29. Nov. 1874, p. 115-116.
- 2) O. Bütschli, Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreichs, 1880-1889, I, p. 103-104; II, p. 739; III, p. 1484-1488 und p. 1851.
- 3) L. Rhumbler, Die verschiedenen Cystenbildungen und die Entwickelungsgeschichte der holotrichen Infusoriengattung Colpoda. Zeitschr. für wiss. Zool., 46, 1883, p. 559-560.
- 4) E. Maupas, Contribution à l'étude des infusoires ciliés. Arch. de 2001. expérim. (2), 1, 1884, p. 616-621.
- 5) A. B. Griffiths, A method of demonstrating the presence of uric acid in the contractile vacuole of some lower organisms. Proc. roy. Soc. Edinburgh, 16, 1885-1889, p. 131-135.
- 6) Physiology of Invertebrata, 1892, p. 246-248.
- 7) W. Schewiakoff, Ueber die Natur der sogenannten Exkretkörner der Insusorien. Zeitschrift für wiss. Zool., 57, 1894, p. 32-56.
- 8) A. Lang, Lehrbuch der vergleichenden Anatomie, 2. Aufl., 2. Lief., Protozoa. Jena 1901. p. 62 und 155-160.

#### b) Cölenteraten.

- 9) Carus, System der tierischen Morphologie. Leipzig, Engelmann, 1853, p. 148-149.
- 10) Kölliker, Gegenbauer u. Müller, Bericht über einige im Herbste 1852 in Messina angestellte vergleichend-anatomische Untersuchungen. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 4, 1853, p. 368-369.
- 11) Krukenberg, Vergleichende Studien, I. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 22.
  12) Bedot, Sur l'histologie de la Porpita mediterranea. Recueil Zool. Suisse, 2, 1884—1885.
- 13) G. Bidder, Note on Excretion in Sponges. Proc. roy. Soc. London, 51, 1892, p. 474--485.
- 14) A. T. Masterman, On the nutritive and excretory processes in Porifera. Ann. Nat. Hist., 1894, 13, p. 485-496, 14, p. 48-49.

### e) Echinodermen.

- 15) J. Müller u. Troschel, System der Asteriden, 1842, p. 132.
- 16) Selenka, Beiträge zur Anatomie und Systematik der Holothurien. Zeitschr. für wiss. Zool., 17, 1867, p. 297.
- 17) Cuénot, Sur les fonctions de la glande ovoide, des corps de Tiedemann et des vesicules de Poli chez les Astérides. Compt. rend., 102, 1886, p. 1568-1569.
- 18) A. B. Griffiths, Further researches on the physiology of the Invertebrata. Proc. roy. Soc. London, 44, 1888, p. 325-326.
- 19) A. Kowalevsky, Ein Beitrag zur Kenntnis der Exkretionsorgane. Biol. Centralbl., 9, 1888, p. 73-74.
- 20) P. Marchal, L'acide urique et la fonction rénale chez les Invertébrés. Mémoire de la Soc. Zool., 3, 1889, p. 33-87.
- 21) H. Ludwig, Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, 2, III, Echinodermen, 1. Seewalzen, 1889—1892, p. 390—391, 401—402; 2. Seesterne, 1899, p. 732.

  22) S. Jourdain, Notes sur divers sujets de Zoologie. II. Signification des organes autres
- que l'appareil digestif et l'appareil génital chez les Echinodermes. Compt. rend. de l'Assoc. française pour l'Avancement des Sciences 18. session, II. Partie, 1890, p. 587—589.
- 23) H. E. Durham, On wandering cells in Echinoderms, more especially with regard to secretory function. Quart Journ. Microsc. Science, 33, 1891, p. 81-121.
- 24) A. B. Griffiths, Physiology of the Invertebrata, 1892, p. 254-255.
- 251 F. Leipoldt, Die angeblichen Exkretionsorgane der Seeigel, untersucht an Sphaerechinus granularis und Dorocidaris papillata. Zeitschr. für wiss. Zool., 54, 1893, p. 585 -625.
- 26) Ph. Barthels, Notiz über die Exkretion der Holothurien. Zool. Anzeiger, 18, p. 493 -494 (cit. Zool. Jahresbericht 1895).

- 27) Hérouard, De l'excrétion chez les Holothuries. Bull. de la Soc. Zool. de la France, 20, 1895, p. 161-165.
- 28) E. Schultz, Ueber den Prozess der Exkretion bei den Holothurien. Biol. Centraibl., 15, 1895, p. 390—398.
- 29) L. Bordas, Anatomie et fonctions physiologiques des organes de quelques Holothuries. Compt. rend., 127, 1899, p. 568-570.
- 30) Études sur l'Anatomie et les fonctions physiologiques des poumons aquatiques des Holothuries. Ann. Musée Marseille. Zool., 5, 1899, Mém. No. 3.
- 31) A. Russo, Sulla funzione renale dell' organo genitale delle Oloturie. Ric. anat. Roma, 8, 1900, p. 83-91; auch: Monitore Zoologico italiano, 9, Supplement 1, p. 38-41 (cit. Zool, Centralbl, 8, 1901, p. 275-276).
- 32) L. Cuénot, Études physiologiques sur les Astéries. Arch. de Zool., 9, 1901, p. 235 -259.
- 33) O. Cohnheim, Resorption, Verdauung und Stoffwechsel von Echinodermen. Zeitschr. für physiol. Chemie, 33, 1901, p. 46-50.

#### d) Würmer.

- 34) G. R. Wagener, Enthelminthica. Müller's Archiv, 1852, p. 560-561.
- 35) Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1885, p. 256, 263, 272, 303, 334.
- 36) H. Eisig, Monographie der Capitelliden. Aus Fauna und Flora des Golfes von Neapel. Berlin 1887, p. 724-768.
- 37) A. B. Griffiths, On the Nephridia of Hirudo medicinalis. Proc. roy. Soc. Edinburgh, 4. July 1887, 14, p. 346-348.
  38) -- Researches on the problematic Organs of the Invertebrata. Ibid., p. 233-234.
- 39) Willy Kükenthal, Beobachtungen am Regenwurm. Biol, Centralbl., 8, 1889, p. 80-86.
- 40) A. Kowalevsky, Ein Beitrag zur Kenntnis der Exkretionsorgane. Biol. Centralbl., 9, 1889, p. 70-73.
- 41) P. Marchal, L'Acide urique et la fonction rénale chez les Invertébrés. Mem. Soc.
- Zool. de la France, 3, 1890, p. 43-48. 42) A. B. Griffiths, Physiology of the Invertebrata, 1892. p. 256-259.
- 43) A. Malaquin, Remarques sur l'absorption et l'excrétion chez les Syllidiens. Compt. rend. Assoc, franç. pour l'Avancement des Sciences, 1892, 1. Teil, p. 232, 2. Teil, p. 539-543.
- 44) Th. Schaeppi, Das Chloragogen von Ophelia radiata. (Aus dem zool. Instit. in Jena.) Jenaische Zeitschr., 28, 1894, p. 248-293.
- 45) W. Schimkewitsch, Ueber die exkretorische Thätigkeit des Mitteldarmes der Würmer.
- Biol. Centralbl., 14, 1894, p. 838—841.
  46) A. Kowalevsky, Études biologiques sur quelques Hirudinées. Compt. rend., 122, 1896, p. 165-168.
- 47) V. Willem, Observations sur l'excrétion chez l'Arénicole. Travaux de la Station 200logique Wimereux, 7, p. 555-576 (citiert nach zool. Jahresbericht 1899).
- 48) Cuénot, Études physiologiques sur les Oligochaetes. Archive de Biologie, 15, 1897,
- p. 79-124.
  49) S. J. Metalnikoff, Das Blut und die Exkretionsorgane von Sipunculus nudus. Mitteil. der Zool. Station Neapel, 13, 1899, p. 440-447.
- 50) G. Schneider (Sebastopol), Ueber Phagocytose und Exkretion bei den Anneliden. Zeitschrift für wiss. Zoologie, 66, 1899, p. 497-520.
- 51) A. Graf, Hirudineenstudien. Acta Acad. Leopoldo-Carolinae German., 72, 1899. p. 322-326.
- 52) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 5. Aufl., 1900, p. 96-97.

Die Exkretion. 271

## II. Die Exkretionsvorgänge bei den Mollusken.

#### 1. Muscheln.

a) Als Exkretionsorgane der Muscheln werden die nach ihrem Anatomi-Entdecker benannten Bojanus'schen Drüsen angesehen. Diese dicht unter dem Herzbeutel gelegenen Organe sind stets paarig. Zuweilen verschmelzen beide Drüsen in der Mittellinie zu einer Masse. Drüse ist von länglich-ovaler Gestalt und besteht aus einem unteren, von Balkenwerk durchzogenen und einem oberen glatten Anteil, welcher letztere durch einen kurzen Ureter nach aussen mündet. Die Drüsensubstanz besteht aus einem schwammigen Gewebe von gelblicher oder bräunlicher Färbung, welches einen wimpernden Zellenbelag trägt. Der Hohlraum der Drüse kommuniziert durch einen flimmernden, trichterförmigen Kanal, die "Nierenspritze" mit dem Pericardialraum. Dieses Verhalten wird mit den Verhältnissen bei den Anneliden insofern verglichen, als bei diesen die Nephridien (Segmentalorgane) durch Flimmertrichter in die Leibeshöhle einmünden [vergl. Gegenbauer 15], Claus 26], Hertwig 44)].

Kowalevsky 32) injizierte verschiedenen Muscheln (Pecten, Cardium, Venus, Tellina) ein Gemenge von karminsaurem Ammon und Indigokarmin in die Leibeshöhle und beobachtete, dass nach einiger Zeit die Bojanus'schen Organe eine blaue Färbung angenommen hatten; dagegen erschienen die von Grobben unter dem Namen Pericardialdrüsen beschriebenen Anhangsgebilde an den Herzvorhöfen intensiv Das tiefviolette Farbstoffgemenge war im Körper der rot gefärbt. Muschel in seine beiden Bestandteile zerlegt worden, indem die Zellen des Bojanus'schen Organes das Indigokarmin, diejenigen der Pericardialdrüse dagegen das karminsaure Ammon aufgenommen hatten. Indigokarmin gelangt in den Vakuolen der Nierenzellen in Gestalt blauer spindelförmiger Krystalle derart zur Ablagerung, dass die darin befindlichen Harnkonkremente von denselben oft ganz eingehüllt er-

schienen.

Bei den Lamellibranchiern verlassen anscheinend normalerweise zahlreiche Leukocyten den Körper auf dem Wege der Tegumente und der Schleimhäute. Diesem Austritte von Wanderzellen, die mit Zellzerfallsprodukten, Fremdkörpern u. dergl. beladen sind, wird die Bedeutung eines normalen Exkretionsprozesses zugeschrieben [Chatin 40], de Bruyne 41)].

b) Wir gelangen nunmehr zu der Frage, in welcher Form der Stickstoff, welcher beim Eiweisszerfall im Organismus der Muscheln ent-

steht, den Körper verlässt.

Bereits Poli hatte Konkremente in den Bojanus'schen Drüsen Harmsäure von Muscheln beobachtet, jedoch diese Organe für kalkbereitende Apparate angesehen. Babo untersuchte Konkremente, die Siebold 5) in den "Nieren" von Pectunculus pilosus gefunden hatte und war der Meinung, dass sie im wesentlichen aus Harnsäure mit einer Beimengung von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia bestünden. Auch Riche, der auf Verunlassung von Lacaze-Duthiers<sup>8</sup>) Konkremente aus den Bojanus'schen Organen von Muscheln chemisch prüfte, glaubte

bei Lutraria und Mactra Harnsäure gefunden zu haben, während er dieselbe bei Pinna vermisste.

Schlossberger<sup>9</sup>) untersuchte gleichfalls einige Steinchen aus den Bojanus'schen Organen von Pinna nobilis, die ihm von Leuckart übermittelt worden waren. Die Steinchen waren maulbeerartig aus kleinen Körnern zusammengesetzt, an denen nach Behandlung mit Kalilauge eine konzentrische Schichtung hervortrat. Die Untersuchung auf Harnsäure viel negativ aus. Die Körner lösten sich mit tiefgelber Farbe in konzentrierter Salpetersäure. Durch kochende Kalilauge konnte den Körnern ein schwarzbrauner, aus der alkalischen Lösung durch Säure fällbarer Farbstoff entzogen werden, worauf sich die Körner vollständig in Salzsäure lösten. Von anorganischen Stoffen konnte die Gegenwart von phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk und Eisenoxyd konstatiert werden.

Ebensowenig vermochte Carl Voit<sup>12</sup>) Harnsäure in den Nieren von Flussperlmuscheln nachzuweisen. Die Bojanus'schen Organe von 40 Exemplaren wurden mit Kalkwasser ausgekocht und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Auch nach mehrtägigem Stehen erfolgte keine Harnsäureabscheidung. Ferner konstatierte er, dass Steinchen aus den

Nieren von Pectunculus keine Murexidreaktion gaben.

Später suchte noch Gricsbach 14) bei Anodonta, Krukenberg 18) bei Pinna squamosa und Marchal 31) bei Mytilus edulis nach Harnsäure in den Bojanus'schen Organen, jedoch stets mit negativem Erfolge. Dagegen wollen Griffiths und Follows 25) aus den Nieren von Anodonta durch Extraktion mit heisser Natronlauge und Zusatz von Salzsäure rhombische Krystalle erhalten haben, welche die Murexidreektion gaben. Angesichts des Umstandes, dass Letellier 30) sich in dankenswerter Weise der Mühe unterzogen hat, die Bojanus'schen Organe 20 verschiedener Muschelarten auf Harnsäure zu untersuchen, ohne auch nur eine Spur davon zu finden, wird man schwerlich fehlgehen, wenn man die Angaben von Griffiths sowie diejenigen der vorerwähnten älteren Autoren, die Harnsäure gefunden zu haben meinten, für irrtümlich ansieht.

Guanin

c) Gorup-Besanez und Will 6) fanden, nachdem sie das Vorkommen von Guanin in den Exkrementen von Spinnen nachgewiesen hatten, in den Bojanus'schen Organen der Teichmuschel (Anodonta cygnea) einen Stoff, "der Reaktionserscheinungen zeigt, die mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf Guanin hinweisen". Eine Bestätigung dieser Angabe hinsichtlich der Muscheln liegt nicht vor; dagegen haben einige Autoren auf das Vorkommen von Guanin im Harne von Gastropoden hingewiesen (s. u.).

Auf Xanthin und Hypoxanthin hat C. Voit 12) bei Perlmuscheln

mit negativem Erfolge untersucht.

Harnstoff

d) Hinsichtlich des Vorkommens von Harnstoff im Nierensekrete

von Muscheln liegen mehrfache Angaben vor.

Riche vermutete die Gegenwart von kleinen Harnstoffmengen in den Nierenkoukrementen von Lamellibranchier, da dieselben mit Millonschem Reagens Gasentwickelung gaben. Lacaze-Duthiers <sup>8</sup>), und Voit <sup>12</sup>) vermochten bei Perlmuscheln keinen Harnstoff nachzuweisen.

Griffiths und Follows 25) behaupten, durch Alkohol aus den Bojanus'schen Organen von Anodonten Harnstoff extrahiert und nach Abdunsten des Alkohols, Lösen in Wasser und Oxalsäurezusatz, nach

einigem Stehen lange prismatische Krystalle von oxalsaurem Harnstoff auf dem Objektträger erhalten zu haben." Die Angaben derselben Autoren, sie hätten das zu den Bojanus'schen Organen hin und von denselben wegströmende Blut chemisch und mikroskopisch auf Harnstoff und auf Harnsäure untersucht und die Anwesenheit dieser Exkretstoffe nur in ersterem Falle konstatieren können, wird wohl von niemandem, der auch nur einigermassen mit physiologisch-chemischen Arbeitsmethoden vertraut ist, ernst genommen werden\*).

Letellier 30) extrahierte zum Zwecke des Nachweises von Harnstoff die Bojanus'schen Organe von 400 Anodonten mit Alkohol. Der alkohollösliche Anteil des Extraktes wurde in Wasser aufgenommen, mit Baryt gefällt, das Filtrat, nach Beseitigung des Barytüberschusses durch Kohlensäure, eingeengt und über Schwefelsäure getrocknet. "J'ai obtenu ainsi des cristaux, ayant l'aspect de l'urée et tels qu'on les trouve dessinés dans les atlas de Robin et de Funke. Avec l'acide azotique et l'acide oxalique ces cristaux m'ont donné des formes identiques à celle de l'azotate et de l'oxalate d'urée. Mais il m'a fallu choisir pour ces expériences les cristaux les plus nets, car ils sont en général souillés par des matières étrangères. Un de ces mêmes cristaux bien propre, mis sur une lame de platine, disparaît quand on le chauffe, sans laisser de trace bien sensible. Enfin par l'hypobromite de Soude et le liqueur de Millon on obtient avec ces cristaux un degagement d'azote".

Letellier 30) extrahierte ferner die Bojanus'schen Organe einiger Miesmuscheln mit Alkohol. Der Rückstand des Extraktes wurde zum Zwecke der Beseitigung des Fettes wiederholt abwechselnd in Wasser und in Alkohol gelöst, die wässerige Lösung mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, eingeengt und schliesslich unter Zusatz von Salpetersäure über Schwefelsäure stehen gelassen. In der gefärbten Mutterlauge glaubte Letellier Krystalle von der Form des salpetersauren Harnstoffs zu erkennen. Ob und wie diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt wurden, ist der Darstellung nicht zu entnehmen. Jedenfalls hielt er den Umstand, dass die Masse auf Zusatz von Millon'schem Reagens, sowie auch von unterbromigsaurem Natron Gasentwickelung zeigte, für ausreichend, um alle Zweifel, die ihm hinsichtlich der Identität der Krystalle mit Harnstoff aufgestiegen waren, völlig zu beseitigen. "J'ai eu recours à deux réactions qui ne laisseront, j'espère, aucun doute dans l'esprit de ceux, que ces questions peuvent intéresser." Gegenüber einer so apodiktischen Fassung muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die von Letellier angeführten Momente eine Entscheidung darüber, ob es sich wirklich um Harnstoff gehandelt habe, keineswegs zulassen.

c) Später wandte Letellier 34) seine Aufmerksamkeit den sogen. Hippursaure Keber'schen Drüsen zu. Er extrahierte einige Hunderte derselben (von Cardium edule herrührend) mit kochendem Wasser und nahm den Rückstand des eingedampften Extraktes mit heissem Alkohol auf. Dieser

<sup>\*) &</sup>quot;Further we have also examined chemically and microscopically the blood contained in the Vena cava before it enters the Organ of Bojanus and found urea and uric acid as a constituent of the fluid. After leaving the Vena cava, the blood passes into the Organ of Bojanus and than to the branchiae The blood in the branchiae contains neither uric acid or urea."

hinterliess beim Eindunsten Krystalle, die sich sehr leicht in Alkohol, schwerer in Aether und mit saurer Reaktion in Wasser lösten, sich beim Erwärmen in ein gelbes Oel verwandelten (nach dem Erkalten unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Ammoniak) und bei höherer Temperatur eine rote Färbung annahmen. Diese überaus dürftige Charakteristik hält Letellier sonderbarer Weise für ausreichend, um die Krystalle für Hippursäure zu erklären und daraus die Theorie abzuleiten, die Urinfunktion verteile sich bei den acephalen Mollusken auf 2 Drüsen. Während die Bojanus'schen Organe Wasser, Harnstoff, verschiedene neutrale stickstoffhaltige Substanzen und Phosphate eliminieren sollen, sei das Keber'sche oder Grobben'sche, in der Nähe des Herzens gelegene Organ dazu bestimmt, die Säuren des Blutes, nämlich die Hippursäure und vielleicht auch die Harnsäure, zu eliminieren. Es ist wohl kaum nötig, darauf hinzuweisen, dass diese Theorie im ganzen wie im besonderen jeder positiven Grundlage entbehrt.

Taurin

Da Angaben über das Vorkommen von Taurin im Organismus der Mollusken vorliegen, zog Letellier 30) auch diese Substanz in den Kreis seiner Betrachtungen. 200 Bojanus'sche Organe von Mytilus wurden mit kochender Kalkmilch behandelt. Aus dem farblosen Filtrate schieden sich nach einigem Stehen prismatische farblose Krystallnadeln vor harter spröder Beschaffenheit ab, die sich als leicht löslich in Wasser, als unlöslich in absolutem Alkohol erwiesen und anscheinend Spuren von Schwefel enthielten. "On ne doutera pas alors, qu'ils ne soient de la Taurine", meint Letellier mit dem ihm eigentümlichen Optimismus.

Kreatinin

Weiters extrahierte Letellier 30) Bojanus'sche Organe von Mytilus, nach vorausgegangener Erschöpfung mit Alkohol, mit kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wurde eingedampft, der Rückstand wieder mit Alkohol extrahiert. In dem in Alkohol unlöslichen Rückstande beobachtete der Autor nach einigem Stehen eine reichliche Abscheidung von Krystallen, die ihrem Aussehen nach ohne weiteres als Kreatinin bezw. Kreatin angesprochen wurden und angeblich bei Zersetzung mit unterbromigsaurem Natron Stickstoffentwickelung zeigten.

Endlich fällte Letellier wässerige Auszüge aus den Bojanus'schen Organen von Mytilus mit basischem Bleiacetat und beobachtete im Filtrate die Bildung von Tyrosin-ähnlichen Krystallbüscheln, die sich wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Mineralsäuren und Alkalien, kaum in Alkohol und Aether lösten, jedoch eine wenig ausgesprochene Piria'sche Reaktion gaben. Daneben fanden sich auch Leucin-artige

Drüsen.

Wie sich aus dem Gesagten ergiebt, ist trotz der mit anerkennenswertem Fleisse und mit grossen Materialaufwande durchgeführten Untersuchungen *Letellier's*, die Frage, in welcher Form der Stickstoff aus dem Organismus der Muscheln durch die Nieren eliminiert wird, als eine offene zu betrachten.

Mangan

Als ein Kuriosum sei schliesslich angeführt, dass Krukenberg 17) bei Untersuchung der anorganischen Bestandteile in Nierenkonkrementen von Pinna squamosa, darin gar kein Eisen, wohl aber reichliche Manganmengen fand. Wie bereits früher auseinandergesetzt wurde, ist die Pinna durch manganhaltiges Blut ausgezeichnet.

#### 2. Schnecken.

Anatomiaches

a) Die Niere der Schnecken entspricht ihrer Lage und ihrer Beschaffenheit nach dem Bojanus'schen Organe der Muscheln. Ihre Anlage ist eine bilaterale; doch findet sich bei ausgewach-senen Tieren infolge der durch Spiraldrehung bewirkten Asymmetrie meist nur auf einer Seite eine entwickelte Niere in Gestalt eines länglichen, in der Nähe des Herzens gelegenen Sackes. Selten handelt es sich um eine verästelte Drüse, meist um einen Sack, dessen Lumen von einem Balkenwerk durchsetzt ist. Der Hohlraum der Drüse kommuniziert einerseits durch einen Wimpertrichter mit dem Pericardialraum, andererseits aber durch eine Oeffnung mit der Körperoberfläche; und zwar findet sich entweder eine Mündung im Grunde des Atemsackes oder ein eigentlicher, längs des Enddarmes verlaufender und neben dem

After ausmündender Ureter. [Vergl. Gegenbauer 15], Claus 26], Hertwig 44].]

Das spongiöse, den Hohlraum der Drüse durchsetzende Balkenwerk trägt einen Belag von secernierenden Zellen, in deren innerer Hälfte sich feste Konkremente finden. Betrachtet man den Harn von Helix pomatia mikroskopisch, so bemerkt man, dass die weissliche breiige Masse aus sphärischen Kügelchen besteht. Dieselben erscheinen im durchfallenden Lichte dunkelbraun, im auffallenden weissglänzend; sie sind doppelbrechend, entweder strukturlos oder konzentrisch geschichtet, oder aber radiär gestreift; auch finden sich Drusen, die aus aneinandergelagerten Kügelchen bestehen. Die Bildung der Konkremente erfolgt derart, dass am freien Ende der Epithelzellen zuerst sehr kleine Kügelchen auftreten, um die sich allmählich konzentrische Schalen anlagern [Schuppe 42)]. Bezüglich der Art der Ausscheidung meinte bereits Meckel 4), dass die Konkremente durch Dehiscenz der Zellen in Freiheit gesetzt werden, während Vogt und Yung die Ansicht vertraten, die Zellen würden mitsamt den darin enthaltenen Konkrementen in toto abgestossen. Bial<sup>33</sup>) entschied sich bei Nachprüfung der Frage für die Annahme Meckel's. Dagegen wäre nach Girod 38) die Zelle nicht imstande, nach Ausstossung des Konkrementes ein neues zu produzieren und so ihre exkretorische Thätigkeit fortzusetzen; die Zelle falle vielmehr ab, während neue Zellen nachdrängen und Konkremente produzieren.

Girod 38) behauptet ferner, es bestehe ein wesentlicher Unterschied zwischen der in der Niere eingeschlossenen und der durch den Ureter nach aussen gelangenden Harnflüssigkeit. Während die erstere von sehr zahlreichen Zellresten und von Harnsäurekugeln erfüllt ist, erhalte man durch Aspiration des Urins aus dem Ureter eine durchsichtige Flüssigkeit, in der sich bei mikroskopischer Untersuchung nur spärliche, an ihrer Oberfläche mehr oder weniger stark korrodierte Harnsäurekugeln finden. Indem Girod bei 20 Schnecken den Ureter mit Hülfe einer fein ausgezogenen Glaskanüle katheterisierte, gelangte er zu der Annahme, dass die Harnsäure, welche von den Nierenzellen produziert wird, nicht als solche in freiem Zustande durch den Ureter nach aussen gelangt, sondern durch die in der Harnblase erfolgende Beimengung des alka-Secretionslischen Sekretes einer hiefür bestimmten Drüse ("Glande alkaline speciale") zu harnsaurem Natron umgewandelt, so in Lösung gebracht und in gelöstem Zustande ausgeschieden werde. Bei langsamem Eindunsten des aus dem Ureter entnommenen Urins scheide sich das harnsaure Natron in charakteristischen Krystallen ab.

Cuénot 85) nimmt gegen diese Annahme Girod's entschieden Die Unrichtigkeit derselben ergebe sich schon aus dem Umstande, dass, wenn man Helix- oder Limax-Arten längere Zeit in einem Gefässe hält, man darin kleine, aus Harnsäurekugeln bestehende Häufchen von einigen Milligramm Gewicht findet. Die Konkremente sind keineswegs korrodiert, sondern gleichen vollkommen denjenigen in den Nierenzellen. Die Entleerung der Massen erfolgt mit sehr langen Pausen von 14 Tagen, einem Monat oder noch länger; während der 5 Monate der Ueberwinterung erfolgt überhaupt keine Entleerung. Man kann aber die Elimination der Konkremente jederzeit willkürlich hervorrufen, indem man etwas Indigokarmin oder Safranin in die Leibeshöhle injiziert. Elimination Diese Substanzen gelangen in den Nierenzellen zur Abscheidung, wo-

Farbstoffen rauf das Tier nach etwa 8 Tagen ein Häufchen blau bezw. rot gefärbter Konkremente ausstösst. Man kann sich ferner durch Injektion von Lackmuslösung in den Harnsack davon überzeugen, dass die Flüssigkeit in demselben allenthalben neutral ist; von einem alkalischen Sekrete kann also gar nicht die Rede sein.

Dass die Nierenzellen der Gastropoden befähigt sind, in die Leibeshöhle injiziertes Indigokarmin auszuscheiden, hat Kowalevsky 32) bereits früher nachgewiesen. Das secernierende Epithel der Bojanus'schen Organe verhält sich also analog den Zellen der Tubuli contorti bei Wirbeltieren. Injiziert man einer Schnecke ein Gemenge von karminsaurem Ammon und Indigokarmin, so nimmt das Tier zunächst eine violette Färbung an. Diese geht aber bald in rot über, indem der blaue Farbstoff durch die Nieren eliminiert wird; schliesslich verschwindet auch die rote Färbung.

Cuénot 37, 43) gelangte durch Injektionsversuche mit zahlreichen Farbstoffen zur Annahme, dass einerseits gewisse Leberzellen, andererseits aber die sogenannten Leydig'schen Zellen des Bindegewebes einen Teil der exkretorischen Funktion übernehmen.

Schliesslich sei erwähnt, dass  $Joliet^{19}$ ) durch Injektion von Tusche einerseits in den Nierensack, andererseits in den Pericardialraum von Heteropoden bei direkter Beobachtung der lebenden Tiere konstatieren konnte, dass der Farbstoff leicht aus dem Perikardialraum in die Niere gelangt, nicht aber den umgekehrten Weg einzuschlagen vermag.

Harnsäure

b) Das Vorkommen von Harnsäure im Nierensekrete der Gastropoden ist bereits seit geraumer Zeit bekannt. Jakobson 1) (1820) trat der, wie es scheint, damals nach verbreiteten Ansicht entgegen, dass nur die Wirbeltiere Nieren besitzen und sprach die Meinung aus, dass die "Kalkdrüse" der Mollusken eine exkretorische Funktion erfülle. Er konstatierte ferner, dass der Inhalt dieser Drüse (des Bojanus'schen Organes), nicht aber irgend ein anderer Körperteil der untersuchten Schnecken (Helix, Limax, Limnaca, Planorbis) Harnsäure-Reaktionen gäbe. Später beobachteten zahlreiche Forscher das Vorkommen der Harnsäure bei Gastropoden, so Mylius 8) bei verschiedenen Helixarten, Meckel 4) bei einigen Pulmonaten, Leydig 7) bei Paludina vivipara, Davy 10) bei Lima agrestis, Lacaze-Duthiers 11) bei Pleurobranchus testudinarius, Sicard 13) bei Zonites algirus, Barfurth 23) bei Cyclostoma elegans\*),

<sup>\*)</sup> Bei Cyclostoma elegans findet sich unterhalb des Bojanus'schen Organes ein problematisches Gebilde, die "Glande & concretions" Garnaults 26). Diese enthält

Die Exkretion.

Griffiths 29) bei Patella vulgata u. s. w. In der Mehrzahl der Fälle beschränkt sich die Charakteristik auf Feststellung der Lösungsverhältnisse gegenüber Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether, der Krystallform und der Murexidreaktion.

P. Marchal<sup>81</sup>) verieb die Nieren von 150 Exemplaren von Helix pomatia mit Glaspulver und extrahierte mit kochendem Wasser. Der filtrierte Auszug wurde eingedampft, der Rückstand mit Alkohol erschöpft, der in Alkohol ungelöste Anteil in verdünntem Alkali gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und Lösung und Fällung wiederholt. So wurde Harnsäure in Form weisser mikroskopischer Krystalle in einer Ausbeute von etwa 7 Milligramm pro Schnecke gewonnen.

Es frägt sich nun, ob die Harnsäure in den Nieren der Gastropoden in freiem Zustande oder aber in Form von Salzen auftritt.

Meckel<sup>4</sup>) war der Meinung, es handle sich bei Pulmonaten um harnsaures Ammon. Nalepa<sup>21</sup>) hält dies nur für teilweise richtig und meint vielmehr, dass die Harnkonkremente von Schnecken aus einem Gemenge von Harnsäure und harnsauren Salzen bestehen (hauptsächlich Ammonium, nur Spuren von Kalk). Kocht man die Konkremente mit Wasser aus, so gehen die Salze in Lösung und scheiden sich beim Erkalten wieder ab. Nach Erschöpfung mit kochendem Wasser bleibt ein Rückstand von freier Harnsäure zurück, der in verdünntem Alkali vollkommen löslich ist.

c) Neben der Harnsäure scheinen auch noch andere Vertreter der

Puringruppe im Nierensekrete der Gastropoden vorzukommen.

A. Ewald und Krukenberg 22) sowie Goronowitsch 20) fanden bei Guanin Untersuchung zahlreicher Exemplare von Helix pomatia und Helix hortensis bald nur Harnsäure, bald ein Gemenge von Harnsäure mit Guanin, bald nur Guanin, ohne dass es ihnen gelungen wäre, diese Verschiedenheiten auf lokale Einflüsse oder den Ernährungsmodus zurückzuführen.

Nalepa 21) extrahierte Harnkonkremente von Schnecken mit konzentrierter Salzsäure, die Harnsäure nicht zu lösen vermag. Auf Zusatz von Ammoniak fiel ein Niederschlag aus, der beim Eindampfen mit Salpetersäure einen gelben, in Alkali mit gelbroter Farbe löslichen Rückstand gab, woraus der Autor auf die Gegenwart von Guanin schloss.

Bial 33) kochte Helixnieren mit destilliertem Wasser aus: "dann zeigte sich, wie Herr Dr. Röhmann zu konstatieren die Güte hatte, dass das Dekokt alle die Reaktionen des Guanins ergab, welche Kühne und Sewall (Bd. 3 der Untersuchungen aus dem physiologischen Institut zu Heidelberg, p. 225) als charakteristisch für diesen Körper angeben".

Cuénot 35) behauptet, bei verschiedenen Pulmonaten die Abwesenheit der Harnsäure und die Anwesenheit eines "Leucomaine xanthique", vielleicht des Guanins, in den voluminösen Konkrementen konstatiert zu haben, giebt jedoch die angewandte Untersuchungsmethode nicht an. Letzteres gilt auch für die Bemerkung Barfurth's 24), er habe bei Arion empiricorum Xanthin gefunden.

Harnsäure, besitzt jedoch keinen Ausführungsgang. Es scheint, dass die Harnsäure zeitweise in dem Organe abgelagert wird, um später wieder gelöst ins Blut zu gelangen und durch die Bojanus'schen Organe eliminiert zu werden.

Die Frage, welche Purinkörper neben der Harnsäure im Nierensekrete der Gastropoden auftreten, bedarf also einer neuerlichen Bearbeitung.

## 3. Cephalopoden.

Anatomisches a) Bau des Exkretionsapparates. Die Cephalopoden verfügen über einen hochgradig ausgebildeten Exkretionsapparat. Bei allen Vertretern dieser Klasse finden sich in den seitlichen Anteilen des Abdomens paarige Nierensäcke von grosser Ausdehnung, die mit einer Papille in den vom Mantel umgebenen Raum ausmünden. Die physiologische Bedeutung derselben scheint von Mayer 45) (1835) erkannt worden zu sein.

Betrachtet man die anatomischen Verhältnisse speciell bei den grossen, für physiologische Versuche sehr geeigneten Oktopoden, so findet man den Mantel an seiner Bauchseite durch ein medial verlaufendes Muskelseptum mit der Haut verbunden. Wird die Kiemenhöhle durch Aufschlitzen des Mantels eröffnet, so treten bei Männchen sogleich die von der Bauchhaut bedeckten Harnsäcke zutage, während dieselben bei Weibchen zum Teil noch von den beiden grossen Nidamentaldrüsen bedeckt sind. Zu beiden Seiten des Afters bemerkt man die auf der Spitze von Papillen ausmündenden kurzen Ureteren. Der etwas asymmetrischen Entwickelung der Harnsäcke entsprechend, findet man den linken Urcter weiter medianwärts gerückt als den rechten. Wenn man mit Hilfe einer Kanüle in die Ureteren Luft einbläst, gelingt es leicht, sich eine richtige Vorstellung von der Ausdehnung der Harnsäcke zu verschaffen, die in Form bauchiger Säcke nicht nur die ganze ventrale Seite der Eingeweide überdecken, sondern sich auch seitlich um dieselben schlagen und bis auf den Rücken fortsetzen. Eröffnet man nun die Harnsäcke, so sieht man, dass die stark gefaltete rückwärtige Wand derselben sich den schwammigen Anhängen der Hohlvenen eng anschmiegt. Die letzteren Gebilde sind bläschenförmige Ausstülpungen der Venen, deren lebhafte schlängelnde Bewegung bei der Freilegung derselben am lebenden Tier sogleich auf-Während der glatte Anteil der Nierensäcke von einem Pflasterepithel überzogen erscheint, findet sich im Bereich der Venenanhänge ein Cylinderepithel, dessen Zellen von stark lichtbrechenden Körnern durchsetzt sind und an der Basis eine Streifung aufweisen [Vigelius 54), Grobben 58), Vogt und Yung 60)].

Die Ureteren besitzen einen aus Kreis- und Längsmuskeln zusammengesetzten Sphinkter, der das Eindringen von Meerwasser in die Harnsäcke verhindert. Die Vorstellung älterer Autoren, derzufolge das Aussenwasser die Venenanhänge direkt bespüle, wurde durch Versuche mit gefärbten Flüssigkeiten widerlegt [Bert 51], Frédéricq 53]. Von Zeit zu Zeit wird der Üreter geöffnet und der Inhalt der Harnsäcke, anscheinend mit Hilfe von Kontraktionen der Mantelmuskulatur, ausgetrieben. Man begenet hier also bereits der Einrichtung einer

intermittierenden Harnentleerung.

Solger <sup>56</sup>) wies nach, dass subcutan beigebrachtes indigoschwefelsaures Natron von Cephalopoden durch die Nieren ausgeschieden wird.

11am- b) Gewinnung des Octopusharnes. Aeltere Autoren (s. u.) besewinnung gnügten sich mit der Untersuchung der in den Nierensäcken gefundenen

Konkremente oder der wenigen Kubikcentimeter Urin, die in den Organen normalerweise enthalten sind. Dem Verfasser 65) gelang es, grosse Oktopoden nach Unterbindung der Ureteren einige Tage am Leben zu erhalten und so den im Laufe dieser Zeit angesammelten Harn in reichlicher und zur genaueren chemischen Untersuchung aus-

reichender Menge zu gewinnen.

Das Verfahren bei dem vivisektorischen Eingriffe ist folgendes. Es handelt sich zunächst darum, die Tiere\*) zu fesseln, eine in Anbetracht ihrer Geschmeidigkeit, ihrer schlüpfrigen Hautoberfläche und der ausserordentlichen Kraft ihrer 8 muskulösen, mit Saugnäpfen besetzten Arme keineswegs leichte Arbeit. Am zweckmässigsten bedient man sich für diesen Versuch, wie für andere vivisektorische Eingriffe an lebenden Cephalopoden, eines von J. v. Uexküll angegebenen Verfahrens, das darauf beruht, dass die 8 Arme in einen Sack gesteckt werden, worauf man diesen oberhalb der Augen fest zusammenschnürt und das Tier in ein passend geformtes, korbartiges Gestell lagert\*\*). einen Strom von Meerwasser, der mit Hilfe eines Glasrohres durch die Kiemenhöhle geleitet wird, kann die Atmung im Gange erhalten werden.

Der Eingriff erfolgt nun in der Art, dass der Mantel an der Bauchseite durch 2 zu beiden Seiten des Septums in der Längsrichtung verlaufende Einschnitte durchtrennt wird, um die beiden Ureteren zugänglich zu machen. Diese werden dann sorgfältig mit einer Pincette gefasst, vorgezogen und unterbunden. Sodann vernäht man sorgfältig die Kontinuitätstrennungen der Haut und der Muskulatur und bringt das Tier ins Bassin zurück, worauf es sich bald erholt. Es empfiehlt sich, die Einschnitte in die Mantelmuskulatur nicht vom Mantelrande anfangend, sondern vielmehr derart auszuführen, dass ein dicker Muskelring am Rande des Mantels intakt bleibt, da bei Beachtung dieser Vorsicht die durch die Kontraktionen des Mantels im Gange erhaltene Atmung nicht wesentlich gestört erscheint.

Die so operierten Tiere verhielten sich anscheinend normal, nahmen jedoch keine Nahrung zu sich. Wurden die Tiere nach 1-3 Tagen getötet, so fand der Verfasser die Harnsäcke meist prall gefüllt und es gelang durch Anschneiden derselben leicht, grössere Urinquantitäten (bis 140 ccm) zu gewinnen. Wurde mit dem Oeffnen der Tiere länger als 4 Tage gezögert, so fanden sich die Harnsäcke regelmässig geborsten und zwar dort, wo an den Ureterenpapillen durch das Einschneiden der

Ligaturen ein Locus minoris resistentiae geschaffen worden war.

Beobachtungen über die Quantität des produzierten Harns ergaben für die Tagesmenge desselben Werte zwischen 15-80 ccm. Die grössten Werte fanden sich bei ausgewachsenen, vor der Operation reichlich mit

Krabben gefütterten Tieren. c) Konkremente des Cephalopodenharnes. In den Nierensäcken Konkremente der Cephalopoden finden sich oft reichliche Mengen verschiedenartig geformter Konkremente, die schon vor geraumer Zeit die Aufmerksam-keit der Beobachter auf sich gelenkt haben. Krohn<sup>47</sup>) und Sichold<sup>46</sup>)

<sup>\*)</sup> Man verwendet zweckmässigerweise grosse Exemplare von Octopus im Gewichte von einigen Kilo.

<sup>\*\*)</sup> Eine eingehende Beschreibung dieses Fesselungsverfahrens findet sich bei J. Hyde, Beobachtungen über die Sekretion der sogenannten Speicheldrüsen von Octopus. Zeitschr. f. Biologie, 35, p. 459—477.

fanden bei Sepien (Tintenfischen) Anhäufungen roter, rhombischer Krystalle, die beim Octopus (Krake) und Loligo (Calmar) regelmässig vermisst wurden.

Harless 48) fand die Krystalle unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether, sowie in organischen und kalten Mineralsäuren; schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Aetzalkalien; da sie die Murexidreaktion gaben, bezeichnete er sie als Harnsäure. Harless meinte, die Krystalle würden nicht als solche ausgeschieden, sondern entstünden sekundär durch Krystallisation einer in eigentümlichen kugeligen Gebilden enthaltenen Flüssigkeit. Vigelius 54) widersprach letzterer Annahme; auch vermochte er mit den Krystallen keine ausgesprochene Murexidreaktion zu erhalten, während Paul Bert 51) das Vorkommen der Harnsäure bei Sepien bestätigte.

Léon Frédérica 53) fand Konkremente aus den Harnsäcken von Octopus in heisser Salpetersäure löslich; die Lösung hinterliess einen citronengelben Rückstand, der auf Ammoniakzusatz keine Purpurfärbung annahm, beim Erwärmen mit Kalilauge jedoch schön violett wurde. Dieses Verhalten veranlasste Frédéricq zu vermuten, dass es sich nicht um Harnsäure, sondern um Xanthin oder Guanin handeln dürfte.

Blasius 50) untersuchte Konkremente aus den Nierensäcken des Nautilus, vermochte jedoch keine Spur von Harnsäure zu finden. Die Steinchen bestanden angeblich aus phosphorsaurem Kalk, mit einer Beimengung von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, phosphorsaurem Eisenoxyd sowie von schwefel- und phosphorsaurem Kalk.

Dagegen fand Krukenberg 57), dass schöne, aus Täfelchen bestehende Krystallrosetten, die er den Venenanhängen eines Cephalopoden (Sepia?)

entnommen hatte, die Murexidreaktion gaben.

Nach P. Marchal 61) bestehen die Steinchen aus der Niere der Sepia grösstenteils aus freier Harnsäure, nicht aber aus harnsauren Salzen; wird der pulverisierte Stein in kochendem Wasser gelöst, so scheidet sich beim Erkalten freie Harnsäure in Gestalt der bekannten Krystalle ab, während keine der für harnsaure Salze charakteristischen Formen gefunden werden. Schliesslich konstatierte Schönlein 63), dass auch Harnkonkremente von Octopus die Murexidreaktion gaben.

Der Verfasser 65) fand, dass die Menge des Harnsedimentes ebenso wie die Menge der Harnflüssigkeit bei gut genährten Octopoden im allgemeinen grösser sei, als bei hungernden Individuen. Eine relativ beträchtliche Menge eines rötlich gefärbten, anscheinend strukturlosen aus Körnchen bestehenden Sedimentes fand sich in den Harnsäcken eines grossen Exemplars von Octopus, das unmittelbar nach einer ungewöhnlich reichlichen Mahlzeit in der vorbeschriebenen Art operiert worden war.

Eine Probe des Sedimentes gab beim Eindampfen mit Salpetersäure einen eitronengelben Rückstand, der auf Zusatz von Ammoniak eine orangerote Färbung, jedoch auffallenderweise keine Purpurfärbung annahm; auf Zusatz von Natronlauge färbte er sich schön violettrot.

einiger Zeit kam es aber zur Abscheidung eines Pikrates in Form

Das Sediment blieb einige Wochen in Berührung mit verdünnter Reindarstellung der Salzsäure, wobei sich dasselbe grössenteils in eine farblose, aus Säulen Harnsiture und Nadeln bestehende Krystallmasse umwandelte. Diese wurde in Sedimente heisser Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung versetzt. Die Flüssigkeit blieb zunächst klar; nach

eines schweren, aus mikroskopischen Täfelchen bestehenden Krystallpulvers. Dieses wurde mit Pikrinsäurelösung, dann mit Alkohol gewaschen und sodann mit verdünnter Salzsäure gekocht. Aus der klaren Lösung schied sich beim Erkalten die freigewordene Pikrinsäure in langen gelben Krystallnadeln ab und konnte durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether beseitigt werden. In der wässerigen Schicht kam es noch während des Ausschüttelns zur Abscheidung eines farblosen, aus sehr regelmässig ausgebildeten, schlanken Säulchen bestehenden Krystallpulvers.

Die Krystalle erwiesen sich unlöslich in starkem Ammoniak, dagegen leicht löslich in verdünnter Natronlauge und in Natriumkarbonat. Die letztere Lösung bewirkte, auf mit Silbernitrat angefeuchtetes Fliesspapier getupft, die Bildung dunkler Flecken. Die Lösung in Natronlauge entfärbte Fchling'sche Flüssigkeit beim Kochen, ohne dass es zu einer Abscheidung von Kupferoxydul kam. Eine Probe des Krystallpulvers gab eine prachtvolle Murexidreaktion von ganz ty-

pischer Art.

Man wird also nicht daran zweifeln können, dass die Harnkonkremente nicht nur der Sepien, sondern auch der Octopoden ihrer Hauptmenge nach thatsächlich aus Harnsäure, bezw. harnsauren Salzen bestehen. Der mehrfach beobachtete atypische Ausfall der Murexidreaktion, der geeignet war, Zweifel an dem Vorkommen der Harnsäure unter den Exkretionsprodukten der Cephalopoden zu erregen, muss demnach wohl auf die Anwesenheit einer, die vorgenannte Reaktion störenden Beimengung bezogen werden.

d) Die Harnflüssigkeit. Der nach dem vorbeschriebenen Operations- Beschaffenverfahren in erheblichen Mengen gewonnene Octopusharn bildet eine Octopusetwas zähe, ganz klare, schwach gelb gefärbte, deutlich sauer reagierende Flüssigkeit. Aus den Harnsäcken nicht operierter Tiere gewinnt man selbst bei den grössten Exemplaren nur wenige Kubikcentimeter einer meist getrübten und infolge massenhaft desquamierter Epithelien oft

schleimigen Flüssigkeit.

Harnstoff. Bereits P. Bert<sup>51</sup>) untersuchte Sepienharn mit nega- Harnstoff tivem Erfolge auf Harnstoff, allerdings unter Anwendung einer ungeeigneten Methode, indem er nämlich die Flüssigkeit mit Salpetersäure eindampfte. Ferner hatte L. Frédéricg 53) aus den Harnsäcken mehrerer Octopusexemplare eine geringe Urinmenge (18 ccm) gesammelt und dieselbe, nach Fällung mit Alkohol und Eindunsten des Filtrates, durch Salpetersäurezusatz auf Harnstoff geprüft, jedoch gleichfalls mit negativem Ergebnisse.

Kürzlich unterband Lindemann 64) bei Eledone moschata, einer kleinen, dem Octopus nahe verwandten Cephalopodenart, die Ureteren. Er sah die Tiere nach einigen Tagen zu Grunde gehen und beschrieb einen sonderbaren Symptomenkomplex mit pathognostischer Stellung der Arme u. dergl., den er kurzweg als Urämie ansprach und der bekannten Antointoxikation bei Wirbeltieren mit gestörter Nierenfunktion an die Seite stellte. "Bei der Sektion", sagt *Lindemann*, "habe ich die Nephridialsäcke prall mit schleimig trüber Flüssigkeit gefüllt gefunden. Die Flüssigkeit enthält Spärokrystalle der Harnsäure, ziemlich viel Zellen uud bei der chemischen Untersuchung habe ich Ammoniak und Harnstoff nachweisen können. Die Flüssigkeit wurde mit Alkohol ge-

fällt; durch Verdunsten des Alkohols entstand ein krystallinischer Niederschlag, der sich in absolutem Alkohol zum Teil löste. Nach Abdampfen dieses zweiten Extraktes entstanden ziemlich zahlreiche Krystalle, welche von Bromlauge unter Gasbildung zersetzt wurden und mit Salpetersäure und Oxalsäure die charakteristischen krystallinischen Verbindungen gaben."

Der Versasser 64) hat, mit Rücksicht auf die sehr bestimmt lautenden Angaben Lindemann's, den Harn von Oktopoden um so sorgfältiger auf Harnstoff untersucht, als quantitative Bestimmungen nach dem Mörner-Sjöquist'schen Verfahren ein positives Ergebnis erwarten liessen. Die sehr empfindliche Lüdy'sche Harnstoffprobe\*) fiel aber in allen Fällen negativ aus. Auch die vorausgegangene subkutane Injektion eines organischen Ammonsalzes (Ammoniumacetat) führte zu keinem anderen Resultate, ebensowenig die Vorsicht, das Eindampfen am Wasserbade ganz zu umgehen und den Harn im Vakuum über Schwefelsäure einzudunsten.

Hypoxanthin

Hypoxanthin. Harnsäure findet sich in der Harnflüssigkeit der Oktopoden höchstens in Spuren. Dagegen vermochte Vcrfasscr 65) darin nicht unerhebliche Mengen eines anderen Vertreters der Puringruppe, nämlich des Hypoxanthins nachzuweisen. "50 ccm Harn wurden enteiweisst, mit Ammoniak übersättigt, der entstandene gelatinöse Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Der ziemlich reichliche flockige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, sodann in einigen Cubikcentimetern kochender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,1 unter Zusatz einiger Harnstoffkryställchen (zur Vermeidung des Auftretens salpetriger Säure) gelöst. Aus der heiss filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten ein schwerer, farbloser, krystallinischer Niederschlag vom Aussehen der Hypoxanthinsilberverbindung ab, teils aus feinen, geraden, zu Büscheln angeordneten Nadeln, teils aus dünnen, länglichen, abgeschrägten, zu zierlichen Rosetten angeordneten Plättchen bestehend. Das Krystallpulver wurde abfiltriert; das salpetersaure Filtrat blieb beim Uebersättigen mit Ammoniak klar; es war sonach kein Xanthin vorhanden. Der Niederschlag wurde in Wasser aufgeschwemmt, durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammoniumlösung zersetzt, das Schwefelsilber abfiltriert, das von Schwefel getrübte Filtrat eingedampft und der Rückstand in einer kleinen Menge kochenden Wassers aufgenommen. Die erkaltete klare Lösung, mit gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung versetzt, gab keine auf Adenin zu beziehende Fällung, wohl aber entstand auf weiteren Zusatz von 1 Tropfen Silbernitrat sogleich ein reichlicher, flockiger, gelbbrauner Niederschlag, der, abfiltriert und gewaschen, an Ammoniak Pikrinsäure abgab. sonach wohl als die Pikrinsäuresilberverbindung des Hypoxanthius angesprochen werden dürfte. Um einer noch etwa möglichen Verwechselung mit Guanin vorzubeugen, wurde aus einer anderen Harnfraktion von 35 ccm, wie vordem, der mit ammoniakalischem Silber fällbare Nieder-

<sup>\*)</sup> Der durch Aufkochen enteiweisste Harn wurde eingedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung unter Zusatz von Orthonitrobenzaldehyd eingedampft, der Rückstand so lange mit neuen Portionen Alkohol ausgekocht, als dieser mit salzsaurer Phenylhydrazinlösung noch eine rötliche Färbung gab, sodann mit Schwefelsäure 10 % gekocht. Auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin trat keine Spur der charakteristischen Rotfärbung auf.

schlag abgetrennt, sodann in Wasser suspendiert, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, filtriert, das Filtrat gekocht und eingeengt. Metaphosphorsäurezusatz bewirkte keine Trübung; es konnte demzufolge die Gegenwart von Guanin ausgeschlossen werden, das nach Pohl durch das genannte Reagens gefällt wird." Eine approximative quantitative Bestimmung ergab die Gegenwart einer Menge von etwa 0,08 g Hypoxanthin im Liter Octopusharn, einem Quantum, welches dasjenige der Purinbasen im Urin der Säugetiere erheblich übertrifft.

Die Gegenwart von Kreatin, Kreatinin und Hippursäure vermochte Verfasser 65) nicht nachzuweisen, ebensowenig Taurin, eine Substanz, die in den Muskeln der Cephalopoden in so grossen Mengen auftritt, dass man wohl daran denken konnte, in ihr eines der wesentlichsten Abfallsprodukte des Stoffwechsels dieser Mollusken zu finden.

Dagegen fand Verfasser im Octopusharne relativ nicht unerheb-Stickstoffliche Mengen einer stickstoffhaltigen, schön krystallisierenden Substanz von saurem Charakter, die einstweilen mit keinem der bekannten Be-säure unbestandteile des Wirbeltierharns identifiziert werden konnte. wurde derart dargestellt, dass der enteiweisste, mit Barytwasser ausgefällte, durch Schwefelsäure von Barytüberschuss befreite und neutralisierte Harn mit Quecksilberacetat versetzt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasscrstoff versetzt und die von Quecksilbersulfid befreite Lösung eingeengt, wobei sich die betreffende Substanz in Form von farblosen, schlanken, zum Teil sehr langen, zu zierlichen Sternen und Rosetten angeordneten Nadeln abschied. Die Nadeln konnten durch wiederholtes Centrifugieren unter Zusatz von Wasser von der Mutterlauge getrennt und gewaschen werden.

Die Krystalle erwiesen sich als leicht löslich in heissem Wasser, in konzentrierter Salzsäure und in Ammoniak, unlöslich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; sie geben weder die Murexid- noch die Millon'sche Reaktion, noch aber die Jaffé'sche Probe auf Kynurensäure und verbrannten am Platinbleche mit hornartigem Geruch. Die wässerige Lösung erwies sich fällbar durch Quecksilberacetat und Bleiessig, nicht aber durch Quecksilberchlorid, Mercurinitrat, neutrales Bleiacetat und salzsäurehaltige Phosphorwolf-

ramsäure.

Die chemische Identifizierung dieser Substanz, sowie der Nachweis, inwieweit dieselbe auch im Harne anderer niederer und höherer Tiere vorkommt, muss Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Schliesslich enthält der Cephalopodenharn noch einen bemerkenswerten Bestandteil, nämlich Eiweiss. Bereits Léon Frédéricq 53) war die Anwesenheit desselben im Octopusharn aufgefallen. Verfasser hat es weder bei operierten noch bei intakten Tieren jemals vermisst; die Menge scheint sich um 0,1 % des Harnes herum zu bewegen. Die direkte Provenienz der Eiweisssubstanz aus dem hämocyaninhaltigen Blute ist unwahrscheinlich; offenbar handelt es sich um eine Albuminsubstanz sui generis und um die beachtenswerte Erscheinung einer physiologischen Albuminurie.

Die Analyse eines Harnes ergab in 100 Teilen 94,68 % Wasser, 3,63 % anorganische Bestandteile, 0,12 % Eiweiss und 1,57 % anderer

organischer Substanzen.

Stickstoffverteilung

e) Stickstoffverteilung im Harne. Um eine klarere Vorstellung darüber zu gewinnen, in welcher Form denn der Stickstoff den Organismus der Cephalopoden verlässt, bediente sich Verfasser 65) eines von Pfaundler\*) ausgearbeiteten und auf den Säugetierharn zur Anwendung gebrachten quantitativen Verfahrens. Dabei wird der Gesamtstickstoff des Harnes zunächst in 2 Hauptfraktionen geteilt, nämlich in den Stickstoff der durch Phosphorwolframsäure fällbaren und nicht fällbaren Harnbestandteile. Innerhalb jeder dieser Hauptfraktionen zerfällt der Stickstoff wieder in 2 Kategorien, je nachdem er durch Erhitzen mit Phosphorsäure auf 150° als Ammoniak abgespalten wird, oder aber diesem Verfahren widersteht. Kombiniert man mit dieser Methode eine direkte Ammoniakbestimmung nach Schlösing, so erhält man immerhin eine orientierende Vorstellung darüber, welchen chemischen Kategorien die wesentlichsten und ihrer Menge nach überwiegenden Stoffwechselendprodukte angehören dürften.

Die Untersuchung zweier in grosser Menge (120 und 140 ccm von je einem Tiere) gewonnener Octopusharne ergab nachstehende Werte, denen, des Vergleiches wegen, die von Pfaundler beim Menschen und beim Hunde, sowie die von Siegmund Lang \*\*) bei Untersuchung des Gänseharnes ermittelten Werte an die Seite gestellt werden sollen:

	Octor	pus II.	Mensch	Hund	Gans
Phosphorwolframsäure Niederschlag, abspaltbarer Sticktoff n <sub>1</sub>			8,53 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7,54 %	)
spaltbarer Sticktoff n,	22,6	26,8	6,81	5,01	87.5
f nosonor womannessure - r miral, aostan-		12, <b>4</b> 25,8			
spaltbarer Stickstoff f	20,7 100,0°/ <sub>0</sub>	25,8 100,0 %	4,76	2,22	<b>10,0</b>
Ammoniakstickstoff in Prozenten des Gesamtstickstoffs		18,6			21,07 bis 28,0% †).

Nach Pfaundler's Angaben umfasst die Fraktion n, von den wichtigeren bisher bekannten Harnbestandteilen die Hauptmenge des Ammoniaks und der Karbaminsäure, überdies aber auch einen Teil der Harnsäure und der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen der Puringruppe und anderer Kategorien, während der Rest derselben in n. zum Vorschein kommt. Im Octopusharne ist n<sub>1</sub> die weitaus grösste Fraktion; neben dem Ammoniak, dessen Menge hier etwa viermal so gross ist, wie beim Hunde, dürfte dieser Umstand in erster Linie, da die Harnflüssigkeit nur wenig Harnsäure enthält, auf das reichliche Auftreten von Hypoxanthin zu beziehen sein. Die Fraktion f. umfasst vor allem den gesamten Harnstoff (daneben etwa vorkommende Oxyproteïnsäure, Allantoin, Kreatin u. dgl.). Während diese Fraktion bei

tion. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 32, 1901, p. 320.

<sup>\*)</sup> Pfaundler, Ueber ein Verfahren zur Bestimmung des Amidosäure-Stickstoffs im Harn. (Aus dem physiol.-chem. Institut Strassburg.) Zeitschr. f. physiol. Chemie, 30, p. 75.

\*\*) S. Lang (Karlsbad), Ueber die Stickstoffausscheidung nach Leberexstirps-

<sup>†)</sup> Durch Magnesia austreibbarer Stickstoff.

Säugetieren weitaus die grösste ist, tritt sie, ebenso wie bei den Vögeln, welche die Hauptmenge ihres Stickstoffes bekanntlich in Form von Harnsäure eliminieren, ganz in den Hintergrund. Es ergiebt sich sonach, in Uebereinstimmung mit dem negativen Ergebnisse der qualitativen Prüfung auf Harnstoff, dass dieser sicherlich nicht, wie Lindemann es annimmt, eine wescntliche Rolle im Stoffwechsel der Cephalopoden spielt. Dagegen kommt jedenfalls der Stickstoff der vorerwähnten, in Nadelbüscheln krystallisierenden, durch Quecksilberacetat fällbaren Substanz von saurem Charakter in dieser oder der nächsten Fraktion f, zum Vorschein. Beim Säugetiere enthält die letztere neben dem Reste der Oxyproteïnsäure die Hauptmenge der Amidosäuren.

So gelangte Verfasser bei seiner Untersuchung zu folgendem Schlusse: "Im ganzen ergiebt der Vergleich der Harnausscheidung der Cepalo-

poden mit derjenigen der Wirbeltiere, dass bei ersteren die Verhältnisse der niedrigeren Entwickelungsstufe entsprechen. Während bei den Säugetieren der weitaus grösste Teil des Ammoniakstickstoffes vor der Ausscheidung durch die Nieren in Harnstoff umgeformt wird und diese Organe im normalen Zustande keinem Eiweisskörper in nennenswerter Menge den Durchtritt gestatten, sehen wir im Cephalopodenharn viel Stickstoff in Form von Ammoniak den Körper verlassen; der Harnstoff scheint zu fehlen und ist, wenigstens zum Teil, ebenso wie bei den niederen Wirbeltieren, durch Harnsäure vertreten; endlich erscheint das normale Auftreten von Eiweiss im Harne als ein weiteres vom vergleichend-physiologischen Standpunkte beachtenswertes Moment."

#### Litteratur.

#### A. Lamellibranchiaten und Gastropoden.

- 1) Jacobson, Ueber die Anwesenheit von Nieren in den Mollusken. Journ. de Physiol., 91, p. 318 und Meckel's deutsches Archiv, 6, 1820, p. 370-371.
- 2) Garner, On the anatomy of Lamellibranchiate conchiferous animals. Proc. of the Zool. Soc. London, 4, 1836, p. 12.
- 3) C. Mylius, Ueber das Vorkommen der Harnsäure in der Gartenschnecke und anderen Species der Gattung Helix. Journ. f. prakt. Chemie, 20, 1840, p. 509-511.
- 4) Meckel, Mikrographie einiger Drüsenapparate der niederen Tiere. Müller's Archiv, 1846, p. 13-16.
- 5) Siebold u. Stannius, Lehrbuch der vergleichenden Anatomie, I. Teil, 1848, p. 283.
- E. Gorup-Besanez u. F. Will, Guanin, ein wesentlicher Bestandteil gewisser Sekrete wirbelloser Tiere. Annalen der Chemie und Pharm., 69, 1849, p. 120.
   Leydig, Ueber Paludina vivipara. Zeitschr. f. wiss. Zool., 2, 1850, p. 181.
   Lacaze-Duthiers, Mémoire sur l'Organe de Bojanus des Acéphales Lamellibranches. Ann. des sciences natur. Zool. (4), Bd. IV, 1855, p. 312.
   Schlossberger, Konkremente aus dem Bojanus'schen Organ. Müller's Archiv, 1856,

- p. 540-543. Gleichlautend auch: Annalen der Chemie u. Pharm., 98, 1856, p. 356-360.
- 10) Davy, On the urinary secretion of fishes with some remarks on the secretion in other classes of animals. Transact. of the Royal Society of Edinburgh, 21, 1857, p. 547.
- 11) Lacaze-Duthiers, Histoire anatomique et physiologique du Pleurobranche orangé.
  Ann. des sciences natur. (4), Zool., 1859, Bd. IX.
- 12) C. Voit, Anhaltspunkte für die Physiologie der Perlmuschel. Zeitschr. f. wiss. Zool., 10, 1860, p. 488.
- 13) Sicard, Recherches anatomiques et histologiques sur le Zonites algirus. Annales des sciences natur. (6), Zool., Bd. I, 1875, p. 68.

  14) Griesbach, Archiv für Naturgeschichte von Wiegmann, 43, 1877, p. 92.
- 15) C. Gegenbauer, Grundriss der vergleichenden Anatomie, 2. Aufl., 1878, p. 396-401.

- 16) Ewald u. Krukenberg, Ueber die Verbreitung des Guanins. Unters. aus dem physiol. Institut Heidelberg, 4, 1882, p. 253—265.
- 17) Krukenberg, Mangan ohne nachweisbare Mengen von Eisen in den Konkretionen aus dem Bojanus'schen Organe von Pinna squamosa. Ibid., p. 287—289.
- Ueber die Verdauungsvorgänge bei den Cephalopoden, Gastropoden und Lamellibranchiaten. Ibid., p. 412.
- L. Joliet, Sur les fonctions du sac rénal chez les Hétéropodes. Compt. rend., 97, 1883,
   p. 1078—1081.
- 20) Goronowitsch, refer. nach J. Munk, Centralbl. f. d. med. Wiss., 1883, p. 829. Vergl. auch Zeitschr. f. Biol., 19, p. 154, Anmerkg.
- A. Nalepa, Beiträge zur Anatomie der Stylommatophoren. Sitzungsber. der Akad. der Wiss., 87, I. Abtlg., 1883, p. 297—298.
- 22) Ewald u. Krukenberg, Ueber Besonderheiten der Guaninablagerung bei Fischen. Zeitschrift f. Biol., 19, p. 154, Anmerk.
- 23) D. Barfurth, Die Exkretionsorgane von Cyclostoma elegans. Zool. Anz., 7, p. 474-475 (cit. nach Archiv f. mikroskop. Anatomie, 25, 1884, p. 282).
- 24) Vergleichend-chemische Untersuchungen über das Glykogen. Archiv f. mikrosk. Anat., 25, 1885, p. 281.
- Anat., 25, 1885, p. 281.
  25) A. B. Griffiths u. H. Follows, Chemico-biological examination of the Organs of Bojanus in Anodonta. Chem. News, 51, 1885, p. 241, auch Journ. Chem. Soc., 1885, p. 921. Manchester Guardian 1885.
- 26) C. Claus, Lehrbuch der Zoologie, 4. Aufl., 1885, p. 59, 510, 520, 534.
- 27) C. A. Mac Munn, Notes on a method of obtaining uric acid crystals from the Malpighian tubes of Insects and from the Nephridium of Pulmonate Mollusca. Journ. of Physiology, 7, 1886, p. 128—129.
- 28) B. Garnault, Sur la glande à concretions du Cyclostoma elegans. Compt. rend., 104, 1887, p. 708-710.
- 29) A. B. Griffiths, On the Nephridia and Liver of Patella vulgata. Proc. roy. Society London, 42, 1887, p. 392—393.
- 30) A. Letellier, Étude de la fonction urinaire chez les Mollusques acéphales. Arch. de Zool. expér. (2), 5 bis 1887; auch Thèse, Paris, 1888.
- 31) P. Marchal, L'acide urique et la fonction rénale chez les Invertébrés. Mém. de la Soc. Zool. de France, 3, 1889, p. 31-87.
- 32) Kowalevsky, Ein Beitrag zur Kenntnis der Exkretionsorgane. Biol. Centralblatt, 9, 1889, p. 66-70.
- 33) Bial, Ein Beitrag zur Physiologie der Niere. (Aus dem physiologischen Institute zu Breslau.) Pflüger's Archiv für Physiol., 47, 1890, p. 116.
- 34) A. Letellier, La fonction urinaire s'exerce chez les Mollusques acéphales par l'Organe de Bojanus et par les Glandes de Keber et de Grobben. Compt. rend., 112, 1891, p. 56—58; vergl. auch Bull. de la Soc. Linnéenne de la Norm., 5, p. 8—12.
- 35) Cuénot, Études physiologiques sur les Gastéropodes pulmonés. Arch. de biol., 1892, p. 683—740.
- 36) A. B. Griffiths, Physiology of Invertebrata, 1882, p. 276-287.
- 37) Cuénot, L'excrétion chez les Gastropodes pulmonés. Compt. rend., 115, 1892, p. 256—258. 38) P. Girod, Observations physiologiques sur le rein de l'Escargot. Compt. rend., 118,
- 1894, p. 294—296.
  39) L. Cuénot, Sur le fonctionnement du rein des Helix. Compt. rend., 119, 1894,
- p. 539-540. 40) J. Chatin, De la Phagocytose chez les Huitres. Compt. rend., 122, 1896, p. 487-490,
- 796—798.
- 41) C. de Bruyne, Contributions à l'étude de la phagocytose. Arch. de Biol., 14, 1896, p. 161—241.
- 42) B. H. Schuppe, Die Harnkügelchen bei Wirbellosen und Wirbeltieren. (Aus dem anat. Inst. Göttingen.) Anat. Hefte, 1. Abtlg., Bd. 7, 1897, p. 408-417.
- 43) L. Cuénot, L'excrétion chez les Mollusques. Arch. de Biol., 16, 1899, p. 49-103.
- 44) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 1900, p. 324-332, 342.

## B. Cephalopoden.

- 45) Mayer, Analecta für vergleichende Anatomie. Bonn 1835.
- 46) van Siebold u. Stannius, Nouv. Manuel d'Anatomie comparée, 2, 1850, p. 280.
- 47) Krohn, Ueber das Vorkommen von Entozoen und Krystallablagerungen in den schwammigen Venenanhängen der Cephalopoden. Froriep's Notizen, 9, 1839, p. 213—216.

- 48) Harless, Ueber die Nieren der Sepia oder die sogen. Venenanhänge. Erichson's Arch. f. Naturgesch., 13, 1847, p. 1-8.
- 49) Hessling, Histologische Beiträge zur Lehre von der Harnabsonderung. Jena 1851, p. 25.
- 50) Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 3, 1861, p. 1390-1391.
- 51) P. Bert, Mémoire sur la physiologie de la Seiche. Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et natur. de Bordeaux, 5, 1867, p. 115—137.
  52) Huxley, The anatomy of invertebrated animals, 1877, p. 524.
  53) L. Frédérica, Sur l'organisation et la physiologie du Poulpe. Bull. de l'Acad. roy. de
- Belgique, II série, 46, 1878, No. 11.
- 54) W. J. Vigelius, Ueber die Exkretionsorgane der Cephalopoden. Niederl. Archiv für
- Zool., 5, 1880, p. 129.

  55) E. Yung, De l'absorption et de l'élimination des poisons chez les Céphalopodes.

  Compt. rend., 91, 1880, p. 238—239.
- 56) B. Solger, Zur Physiologie der sogen. Venenanhänge der Cephalopoden. Zool. Anzeiger, 4, 1881, p. 379-380.
- 57) Krukenberg, Nierenkonkremente von Sepia. Untersuchungen des physiol. Instit. Heidelberg, 2, 1882, p. 412-413.
- 58) C. Grobben, Morphologische Studien über den Harn- und Geschlechtsapparat, sowie die Leibeshöhle der Cephalopoden. Arbeiten aus d. Zool. Inst. der Universität Wien, Bd. 5, 1883, Heft 2.
- 59) A. B. Griffiths, Researches on the problematic organs of the invertebrata, especially
- those of the Cephalopoda etc. Proc. roy. Soc. of Edinburgh, 14, 1888, p. 230-237. 60) Vogt u. Yung, Lehrb. der vergl. Anatomie, 1888, I, p. 885.
- 61) P. Marchal, L'acide urique et la fonction rénale chez les Invertébrés. Soc. Zool. de France, 3, 1889, p. 31-87.
- 62) Kowalevsky, Beitrag zur Kenntnis der Exkretionsorgane, Biol. Centralbl. 9, 1889-90, p. 69-70.
- 63) K. Schönlein, Notiz über den Harn von Octopus macropus. Zeitschr. f. Biol., 36, 1898, p. 548.
- 64) Lindemann, Urämie bei Cephalopoden. Ziegler's Beiträge, 1900.
- 65) O. von Fürth, Ueber den Stoffwechsel der Cephalopoden. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 31, 1900, p. 353—380.

# Anhang.

## Exkretion bei Tunikaten.

Van Beneden hat bei Ascidien ein eigentümliches cylindrisches Organ mit rätselhafter Funktion beschrieben. Dieses wurde von Lacaze-Duthiers (Arch, de Zool. expér. 3, p. 305, 1874) als ein Bojanus'sches Organ oder Niere angesprochen. Darin gefundene Konkremente erinnerten in ihrer Form an Harnsäure, doch scheinen dieselben keine ausgesprochene Murexidreaktion gegeben zu haben.

Krukenberg (vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., p. 22) wies Harnsäure in Darmdrüsen von Phallusia mentula nach.

Nach Kowalevsky (Biol. Centralbl. 9, p. 65-76, 1889) finden sich bei Phallusia mentula zu beiden Seiten des Kiemensackes eine Anzahl mit Konkrementen erfüllter Bläschen. "Wird der Ascidie Indigokarmin eingespritzt, so lagern sich in den Sekretbläschen um die schon vorhandenen Konkremente Krystalle des Indigokarmin ganz in der Weise, wie sich dieselben bei Mollusken um die Konkremente des Bojanus'schen Organes ablagern." Bei Molgula dagegen findet sich neben dem Herzen ein grosser Harnsack. Die Wandzellen desselben produzieren Konkremente, die lose im Harnsack liegen und wenn das Tier gewendet wird, wie Sandkörner nach der betreffenden Seite fallen. Injiziertes Indigokarmin wird von der Wand des Harnsackes aufgenommen und in das Lumeu hineinsecerniert.

## Exkretion bei Bryozoen.

Es gelang Carl Cori (Zeitschr. f. wiss. Zoologie 55, p. 626—644, 1893), die physiologische Bedeutung eines von Verworn entdeckten Nierenorganes bei Bryozoen, speziell bei Cristatella durch Fütterungsund Injektionsversuche mit Karmin sicherzustellen und die morphologische Beschaffenheit desselben klarzulegen. "Wir können uns die exkretische Funktion bei der Cristatella", sagt Cori, "so vorstellen, dass losgelöste Peritonealzellen zu Lymphzellen werden, welche mit Hülfe der amöboiden Fortsätze alle Hohlräume des Körpers absuchen und die Gewebe von den giftigen Harnsalzen entlasten . . . Die Niere der Bryozoen ist nicht mehr selbst exkretorisch thätig, indem sie nicht selbst durch ihre Epithelien gewisse Stoffe ausscheidet; sie dient vielmehr nur als ein Ableitungsorgan für die mit Harnstoffen beladenen Lymphzellen."

## III. Exkrete der Crustaceen.

Anatomische 1. "Als Nieren" sagt R. Hertwig bei Besprechung der Exkretionsorgane der Crustaceen, "werden zwei Drüsen gedeutet, welche Schalendrüse und Antennendrüse heissen. Die Schalendrüse, — fälschlich so genannt, weil man glaubte, die Bildung der Schale ginge von ihr aus, — mündet jederseits neben der 4. Extremität, der Maxilla; die Antennendrüse vor der Basis der 2. Extremität, der grossen Antenne. Beide haben denselben Bau und sind vielfach gewundene Kanäle, die mit einer Blase beginnen und öfters mit einer Art Blase enden. Durch das Auftreten von schleifenförmigen Kanälen in zwei Segmenten erinnern diese Drüsen an die Segmentalorgane der Anneliden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie modifizierte Segmentalorgane sind; freilich findet man Schalendrüse und Antennendrüse nur bei Crustaceenlarven gleichzeitig, sonst scheinen sie für einander zu vikariieren."

Was speziell die dekapoden Crustaceen betrifft, findet man an der ventralen Seite des vorderen Abschnittes des Cephalothorax zwei rundliche, unterhalb des Gehirns gelegene Massen, die "grünen Drüsen", die sogleich sichtbar werden, nachdem man den Magen entfernt hat

und die man im allgemeinen als Exkretionsorgane ansieht.

Sie bestehen aus zwei Teilen, einem oberen sackförmigen, schwach gefärbten, mit dünnen schlaffen Wänden versehenen Reservoirgebilde, und einem kugelförmigen drüsigen Anteile, der sein Sekret in das Reservoir ergiesst; dieses letztere entleert wiederum seinen Inhalt nach aussen durch einen kurzen, an der Basis einer Antenne durch eine kleine Papille ausmündenden Ausführungsgang.

Die Drüse besteht aus drei konzentrischen Zonen von verschiedener Farbe: einer äusseren grünen, einer mittleren weissen und einer inneren

gelbbrauen Zone. Die morphologischen Eigentümlichkeiten der Zellen in den Drüsenschläuchen der einzelnen Partien wurden von Grobben und Rawitz genauer studiert. Die sekretorischen Zellen scheinen hauptsächlich in der grünen Zone lokalisiert zu sein (vergl. Vogt und

Jung 14).

Haeckel, Lemoine und Huxley bezeichneten diese Drüsen als Exkretionsorgane und stützten sich dabei hauptsächlich auf eine Angabe von Gorup-Besanez und Will1), derzufolge die Drüse ein guaninhaltiges Sekret liefern soll. Leydig (1857), Millne-Edwards (1862) und Rawitz (1887) glaubten sich dieser Auffassung nicht anschliessen zu können, während Ortmann 16) die vorliegenden Beobachtungen in dem Sinne zusammenfasst, "dass die Antennendrüse der Dekapoden zwar keineswegs als ein mit der Niere in näheren Vergleich zu stellendes, wohl aber als ein für den allgemeinen Stoffwechsel hervorragend wichtiges Exkretionsorgan in Anspruch zu nehmen sei".

2. Kowalcvsky beobachtete, dass ein in die Leibeshöhle eines Elimination Flusskrebses injiziertes Gemenge von karminsaurem Ammon und Indigo-Farbstoffen karmin durch die Antennendrüse eliminiert werde, wobei die Farbstoffe eine Sonderung erfahren. Das sauer reagierende "Endsäckehen" nimmt das karminsaure Ammon auf, während die alkalisch reagierenden "Harnkanälchen" das Indigokarmin eliminieren, woraus der Autor folgert, dass die Endsäckehen den Malpighi'schen Kapseln, die Harnkanälchen den Tubulis der Wirbeltierniere funktionell gleichwertig zu setzen seien.

Der Heuschreckenkrebs (Squilla) dagegen verhält sich angeblich abweichend, insofern Indigokarmin, ebenso wie Lackmus, nicht von den Harnkanälchen der Schalendrüse, sondern von den alkalisch reagierenden Leberschläuchen eliminiert wird.

Cuenot 15), der eine grosse Anzahl von Farbstoffen verschiedenster Art in die Leibeshöhle von Dekapoden injizierte, bezeichnet neben der Antennendrüse auch die Kiemen und gewisse Leberzellen als Exkretionsorgane\*) und gelangt zu dem Schlusse, dass die Begriffe einer sauren, Karmin ausscheidenden und einer alkalischen, Indigo eliminierenden Niere, deren allgemeine Gültigkeit in der ganzen Tierreihe Kowalevsky<sup>7</sup>) darzulegen bemüht war, für die Crustaceen nicht aufrecht erhalten werden können.

Bei niederen Crustaceen scheint unter Umständen der Darm die Nierenfunktion zu übernehmen; so erwähnt Claus 2) bezüglich der Larven von Copepoden, dass der Chylusdarm in seinem unteren Anteile Bläschen mit eigentümlichen Konkrementen trägt, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften durchaus mit den Harnkonkretionen späterer Larvenstadien übereinstimmen.

Bei den Rankenfüsslern (Cirripedien) beteiligen sich nach Gruvel 18) neben den eigentlichen Nieren auch die Tegumente, sowie die Cementdrüsen an der exkretorischen Funktion. Injiziert man z. B. einer Lepas (Entenmuschel) ein Gemenge von Ammoniakkarmin und Indigo in die Leibeshöhle, so wird ersteres durch die Nieren, letzteres

<sup>\*)</sup> Injiziert man in die Leibeshöhle eines Krebses ein wenig Methylenblau, so erhält man eine prachtvolle Elektivfärbung der sog. Fermentzellen der Leber. Nach einigen Tagen geht der Farbstoff in den flüssigen Mageninhalt über (vergl. auch C. de Saint-Hilaire in Bull. Acad. roy. de Belg., 24, 1892, p. 506). Auch injiziertes Wasser wird zum Teil durch die Leber eliminiert.

dagegen, ebenso wie auch Echtrot, durch die Tegumente ausgeschieden. Löst man eine Lepas von ihrer Unterlage ab, fixiert sie sodann mit Hilfe von Stecknadeln auf einem Brett und injiziert ihr Sepia in die Leibeshöhle, so bemerkt man alsbald, dass dem Cementsekrete, durch das der Stiel des Tieres auf seiner neuen Unterlage fixiert wird, zahlreiche Sepiakörnchen beigemengt sind.

3. Die eingehendsten Beobachtungen über die Exkretionsvorgänge

bei Crustaceen verdanken wir P. Marchal<sup>8, 9, 10, 12</sup>).

Sekretionsmodus

Entnimmt man einem lebenden Eupagurus mit Hülfe einer fein ausgezogenen, in den Ureter eingeführten Glaskanüle etwas Flüssigkeit aus dem Harnreservoir, so findet man dieselbe, Marchal's 19) Angaben zufolge, von ziemlich grossen, runden, auf Ammoniakzusatz verschwindenden Bläschen reichlich durchsetzt. Bei mikroskopischer Untersuchung erweist sich das Epithel aus zwei Zonen zusammengesetzt; die äusseren Zellpartien bestehen nümlich aus dunklem, gestreiftem und gekörntem, kernhaltigem Protoplasma, die inneren dagegen enthalten durchsichtige Bläschen, die durch Anhäufung des Exkretes am freien Ende der Zelle gebildet werden. Neben Zellen, in denen die Blasen ganz fehlen, finden sich solche, wo die innere Zellmembran durch die beginnende Flüssigkeitsanbäufung eben leicht vorgewölbt wird und andererseits solche, wo die abgeschnürte Blase nur mehr durch einen dünnen Stiel mit dem Zellkörper zusammenhängt, derart, dass es nicht schwer fällt, sich an der Hand der histologischen Bilder über den Sekretionsmodus klar zu werden. Nach Injektion von Indigokarmin in die Leibeshöhle von Flusskrebsen fand sich, wenn einige Zeit später untersucht wurde, der Farbstoff innerhalb der Nierenzellen in der Flüssigkeit der Bläschen, sowie in der dem Drüsenlumen benachbarten cuticularen Schicht lokalisiert, während das Innere der Zelle fast stets farblos blieb.

Mechanismus der Harnentleerung

Ein recht geeignetes Material für das Studium der Exkretionsvorgänge bei den Crustaceen sind, nach Marchal's Angaben, die Seespinnen. Um den Harn einer Maja zu gewinnen, geht man derart vor, dass man das wie in einem Charniere bewegliche Operculum, welches die Ausmündungsstelle des Ureters bedeckt, mit einer Pincette abhebt und die Flüssigkeit mit Hülfe einer fein ausgezogenen Pipette aspiriert. Man erhält so, entsprechend der den Brachyuren eigentümlichen bedeutenden Ausdehnung der Blase, eine relativ grosse Menge einer wasserhellen Flüssigkeit. So lieferte ein Exemplar von 500 g Gewicht 13 ocm und eine Stunde später noch 5 ccm des Exkretes und von einem anderen Exemplare konnten 17 ccm gewonnen werden. Um dem Einwande zu begegnen, dass es sich einfach um von aussen eingedrungenes Wasser handeln könnte, wurde ein Exemplar einen Tag lang in mit Anilin blau gefärbtem Seewasser belassen und konstatiert, dass die der Harnblase entnommene Flüssigkeit farblos geblieben war.

Die Seespinnen besitzen die Einrichtung einer intermittierenden Harnentleerung. Beobachtet man eine mit der Bauchfläche auf der Glaswand des Aquariums aufliegende Maja während eines längeren Zeitraumes, so bemerkt man von Zeit zu Zeit, wie das Operculum emporgehoben wird und wie die benachbarten Kieferfüsse unmittelbar darauf eine wirbelnde Bewegung ausführen, offenbar um die entleerte

Flüssigkeit aus der Nähe der Mundöffnung zu entfernen.

Die Exkretion.

Marchal hatte einmal Gelegenheit, bei einer Languste die Harnentleerung ausserhalb des Wassers zu beobachten. Dabei spritzte aus der Ureterenmündung der einen Seite und kurz darauf auch aus der-jenigen der anderen Seite ein Flüssigkeitsstrahl mehrere Centimeter hoch. Im allgemeinen scheint die Urinentleerung bei Crustaceen derart zu erfolgen, dass die Flüssigkeit aus dem Ausführungsgange heraus-

Die Harnentleerung erscheint hier wie bei anderen Tierklassen als lebenswichtige Funktion. Marchal kittete bei einigen Majaexemplaren die Opercula mit einem Gemenge von Wachs und venetianischem Terpentin derart fest, dass die Harnentleerung nach aussen gehindert war. Alle so behandelten Tiere gingen nach 8—16 Tagen zu Grunde; bei der anatomischen Untersuchung erschienen die Blasenwände verdickt und mit einem weissen, aus doppelbrechenden Kügelchen bestehenden Ueberzuge bedeckt.

d) Chemisches. Gorup-Besanez und Will1) konstatierten ge- Guanin Harnssure legentlich einer Untersuchung, die zur Entdeckung des Guanins in den Exkreten von Spinnen geführt hatte, in der grünen Drüse des Flusskrebses die Anwesenheit eines Stoffes, "der Reaktionserscheinungen zeigt, die mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf Guanin hinweisen".

Später beschrieb H. Dohrn<sup>3</sup>) das Vorkommen einer eigentümlichen Substanz, des Astacins, in verschiedenen Organen und auch in der grünen Drüse des Flusskrebses. Wie gelegentlich der Besprechung der Verdauungsvorgänge bei Crustaceen bereits erörtert worden ist, dürfte das Astacin mit Tyrosin identisch sein und postmortalen Vorgängen in den Geweben seine Entstehung verdanken.

Spencer 4) fand bei Amphipoden phosphathaltige Harnkonkremente und konstatierte das Fehlen von Harnsäure, während sich Szigethy 5) für berechtigt hielt, aus der Form von Krystallen im Safte der grünen Drüse des Flusskrebses auf die Anwesenheit von Harnsäure und Harnstoff zu schliessen\*).

Griffiths 6) sammelte das Sekret einer grossen Anzahl herauspräparierter grüner Drüsen von Astacus fluviatilis. Nach Behandlung mit heisser verdünnter Natronlauge erzeugte Salzsäure einen spärlichen, aus rhombichen Platten bestehenden Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich war und angeblich schöne Murexidreaktion gab, daher als Harnsäure angesprochen wurde. Griffiths kochte ferner das Nierensekret mit Salzsäure; im Filtrate kam es zur Abscheidung einer geringen Menge einer krystallinischen Substanz, die aus ihrer heissen wässerigen Lösung auf Ammoniakzusatz ausfiel. Die Lösung in warmer verdünnter Salpetersäure wurde durch Silbernitrat gefällt, woraus der genannte Autor auf die Anwesenheit von Guanin schloss.

Mit Rücksicht auf die positiven Angaben von Griffiths untersuchte Marchal 12) die grünen Drüsen von 50 Flusskrebsen mit besonderer Sorgfalt auf Harnsäure, ohne auch nur eine Spur davon zu finden, auch nachdem er die Vorsicht gebraucht hatte, die Krebse vorher drei Tage lang reichlich mit Fleisch zu füttern und sodann im Stadium der Verdauung zu untersuchen. - Ebensowenig vermochte er mit der Beihülfe von Lettelier in der mit der Pipette aus den Harn-

<sup>\*) &</sup>quot;Des raisons aussi peu sérieuses conduisent l'auteur à admettre la présence de l'Urée dans la sécretion de l'Écrevisse" [Marchal 10]].

säcken von Seespinnen entnommenen Flüssigkeit Harnsäure nachzuweisen. Die betreffenden Angaben von Griffiths dürften also wohl als irrig zu betrachten sein und auf keinen Fall ist die Harnsäure als das für den Crustaceenorganismus charakteristische Stoffwechselendprodukt anzusehen. Auch Harnstoff wurde vermisst.

Carcinur-

Als ein den Crustaceen eigentümliches Stoffwechselprodukt beschreibt *Marchal* <sup>12</sup>) eine Substanz von saurem Charakter, die Carcinursäure ("Acide carcinurique").

Zur Isolierung derselben verfuhr Marchal auf Anraten Armand Gautier's in folgender Art: Eine grössere Menge von Maja-Harn wurde mit essigsäurehaltigem Alkohol gefällt, das Filtrat im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Barythydrat gefällt, das durch Schwefelsäure vom Barytüberschuss befreite Filtrat eingedunstet und der Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen rektanguläre oder hexagonale Krystalle ab. Die wässerige Lösung des Rückstandes gab, mit Kupferacetat versetzt, nicht direkt, sondern erst beim Kochen eine reichliche apfelgrüne Fällung. Diese wurde gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf sich beim Einengen der Flüssigkeit ein gelbes amorphes Pulver, untermischt mit kurzen Krystallnadeln, abschied. Die Substanz gab eine in feinen gelben Nadeln krystallisierende Platinverbindung und bei aufeinander folgender Behandlung mit Salpetersäure und Kalilauge eine orangerote Färbung.

Der Autor meint, das beschriebene Verhalten gegen Kupferacetat sei einerseits charakteristisch für Xanthinbasen, andererseits aber für Pyridinkarbonsäuren und, da es sich um eine Substanz von saurem Charakter handelt, habe man es mit einer Verbindung von letzterer Art zu thun. Demgegenüber muss betont werden, dass diese Annahme, vom chemischen Standpunkte aus beurteilt, als eine vage Hypothese erscheint.

Aus dem mittelst Schwefelwasserstoff von Kupfer befreiten Filtrate der Kupferacetatfällung wurde durch basisches Bleiacetat eine Substanz niedergeschlagen, die nach Zerlegung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff in spitzen Rhomboëdern krystallierte und, mit Kalibehandelt, alkalische Dämpfe von Methylamingeruch gab.

In dem Filtrate der Bleifällung fand sich ein "Leukomain (Armand Gautier), das mit Goldchlorid und Platinchlorid krystallinische Verbindungen gab und für kleine Vögel giftig zu sein schien.

Eine eingehende Untersuchung, insbesondere der Carcinursäure, dürfte, sofern genügendes Material an grossen Crustaceen zur Verfügung steht, als eine nicht undankbare Aufgabe erscheinen.

### Litteratur.

1) Gorup-Besanez u. Will, Annalcn der Chemie u. Pharm., 69, 1849, p. 120.

 Claus, Zur Anatomie und Entwickelung der Copepoden. Archiv für Naturgeschichte. Jahrg. 24, Bd. 1, 1858, p. 19.

3) Dohrn, Analecta ad historiam naturalem Astaci fluviatilis. Dissert., Berlin 1861.

4) B. Spencer, The urinary organs of the Amphipoda. Quart. Journal Micr. Science, 25, 1885, p. 189.

Szigethy, Anatomie, Histologie und Physiologie der grünen Drüse des Krebses. Arb.

 d. zool, Inst. Budapest, 1885. (Ungarisch, cit. nach Marchal, Mém. de la Soc. zool. de France, 3, 1. Tl., p. 49.)

6) A. B. Griffiths, On the extraction of uric acid crystals from the green gland of Astacus fluviatilis. Proc. roy. Soc., 38, 1885, p. 187; auch Chemical News, 51, p. 121-122; Journ. Chem. Soc., 1885, p. 680; Science Gossip, Nr. 255, p. 57.

p. 121-122; Journ. Chem. Soc., 1885, p. 680; Science Gossip, Nr. 255, p. 57.

7) Kowalevsky, Ein Beitrag zur Kenntnis der Exkretionsorgane. Biol. Centralblatt, 9, 1889, p. 35-42, 128.

1889, p. 35-42, 128.

8) P. Marchal, Sur l'excrétion chez les Crustacées décapodes brachyoures. Compt. rend., 105, 1887, p. 1130-1132.

9) — Sur l'appareil excréteur des Caridides et sur l'excrétion rénale des Crustacés. Compt. rend., 113, 1891, p. 223—225.

10) — L'acide urique chez les Invertebrés. Mem. de la Soc. zoolog. de France, 3, 1. Tl., 1891, p. 48—54.

11) A. B. Griffiths, Physiology of Invertebrata, 1892, p. 271-275.

12) P. Marchal, Appareil excréteur des Crustaces Décapodes. Thèse de la faculté des sciences de Paris, 1892; gleichlautend auch: Arch. de Zool. exp., 10, 1892, p. 57.

13) Gruvel, Sur quelques points relatifs à la circulation et à l'excrétion chez les Cirrhipédes. Compt. rend., 117, 1893, p. 804—806.

14) C. Vogt u. E. Yung, Traité d'Anatomie comparée, Bd. 2, p. 48-49. Paris 1894.

15) Cuénot, Études physiologiques sur les Crustaces Décapodes. Arch. de Biol., 13, 1895, p. 250-259.

16) Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 5, II. Abteil. Crustacea, von A. Gerstäcker, fortges, von E. Ortmann. Leipzig 1901.

17) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 5. Aufl., 1900, p. 375.

## IV. Exkrete der Arthropoden (exkl. Crustaceen).

1. Während bei den Crustaceen drüsige, in der Schale oder an der Basis der Fühler gelegene Organe die exkretorische Funktion übernehmen, fällt diese bei den anderen Klassen des Arthropodenkreises Organen von wesentlich verschiedenem morphologischen Charakter zu.

Anatomisches

Wie bereits früher hervorgehoben wurde, werden die Schalenbez. Antennendrüsen der Crustaceen vielfach als modifizierte Segmentalorgane aufgefasst. So ist es denn beachtenswert, dass bei den Onychophoren, jener merkwürdigen, nur durch die einzige Gattung Peripatus vertretenen Tierklasse, die einen Uebergang zwischen Anneliden und Tracheaten bildet, typische, bei Arthropoden sonst nicht in dieser Art vorkommende Segmentalorgane gefunden werden, die mit einer Blase beginnend, nach kurzem Verlauf und nach Formation einer Harnblase an der Basis der Extremitäten ausmünden [vergl. Hertwig 54)].

Bei der grossen Mehrzahl anderer Arthropoden finden sich die Exkretionsorgane in Gestalt schlauch- oder fadenförmiger, in grösserer oder geringerer Zahl auftretender Ausstülpungen des Enddarmes, die als Malpighi'sche Gefässe bezeichnet werden und möglicherweise auch die Bedeutung modifizierter Segmentalorgane besitzen. Die vor der Rectalblase in den Darm einmündenden Vasa Malpighii der Arachnoiden müssen, wie R. Hertwig 54) sagt, ihrer endodermalen Herkunft wegen von den gleichnamigen ektodermalen Organen der Insekten scharf unterschieden werden, wenn sie auch in ihrer exkretorischen Funktion mit den letzteren übereinstimmen. Loman 44) bezeichnet übrigens die Malpighi'schen Schläuche der Arachnoiden als Mitteldarmausstülpungen ohne renale Funktion.

Die Myriopoden besitzen nur eine geringe Anzahl einfacher Harngefässe, während sich bei vielen Arachnoiden mannigfach verästelte Schläuche finden. Einer grossen Mannigfaltigkeit der Verhältnisse begegnet man bei den Insekten; so besitzen die meisten Dipteren und Hemipteren 2 Paare Malpighi'scher Schläuche, Schmetterlinge und viele Neuropteren 6 Gefässe, die Coleopteren deren 4-6, während Hymenopteren und auch viele Orthopteren über eine sehr grosse Anzahl kurzer Harnkanäle verfügen (vergl. Gegenbauer, Grundr. d. vergl. Anatomie, 2. Aufl. 1878, p. 292).

Die Exkretionsorgane der Insekten wurden von Malpighi und Swammerdam beschrieben, jedoch nicht in ihrer physiologischen Funktion gedeutet. Cuvicr brachte sie mit der Leberfunktion in Zusammenhang und die Mehrzahl der französischen Forscher folgte seiner Autorität. Rengger erklärte 1817 die Schläuche für Harnorgane und der Nachweis, dass dieselben Harnsäure enthalten, beseitigte bald alle Zweifel hinsichtlich ihre Funktion. Bereits 1818 sprach sich Wurzer dahin aus, dass "die sogenannten Gallengefässe wohl Nierenausführungsgänge sind und die sogenannte Galle Harn sei, wofür auch die Insertion der Gallengefässe an einer Stelle des Darmkanals spreche, wo die Kotbildung schon in vollem Gange ist".

Was den feineren Bau der Malpighi'schen Gefässe betrifft, so bestehen dieselben aus 3 Schichten: Einer bindegewebigen serösen Hülle, einer zarten Tunica propria und einer einschichtigen Lage grosser Sekretionszellen. Das Exkret ist flüssig, breiig oder körnig und scheint durch Dehiscenz der Epithelzellen freigemacht zu werden. Da Muskelfasern fehlen, wird die Entleerung des Inhaltes wohl durch den Druck der nachdrängenden Exkretmassen oder der Nachbarorgane bewirkt [Schindler 39]].

Bezüglich der Ausdehnung der Schläuche gilt nach Schindler 39) im allgemeinen der Satz, dass die Länge derselben ihrer Zahl umgekehrt proportional ist.

Leydig 27) wies darauf hin, dass es zweierlei Malpighische Gefässe gebe. So finden sich bei der Maulwurfsgrille (Gryllotalpa) weissliche Schläuche, die in ihrem Lumen anschuliche Konkremente enthalten; diese nehmen von der Spitze des Kanals nach der Mündung hin stetig an Grösse zu und geben den Kanälen ihr weissliches Aus-Dagegen enthalten die gelblichen Schläuche Sekretionszellen mit körnigem Inhalte, aber in ihrem Lumen keine Spur von Konkrementen.

Elimination und Giften

2. Die exkretorische Funktion der Malpighi'schen Gefässe konnte von Farbstoffen auf experimentellem Wege mit Sicherheit festgestellt werden. Heckel33) fütterte Insekten mit Arsen. Blatta orientalis und Cerambyx heros nahmen das Gift mit Mehl gemengt auf; Mantis religiosa wurde derart gefüttert, dass lebende Flicgen ihrer Flügel beraubt und mit Arsenik bestreut wurden. Nach 40 tägiger Fütterung, die von den Tieren anscheinend ohne Schaden vertragen worden war, ergab die chemische Untersuchung, dass das im Organismus angehäufte Arsen ausschliesslich in den Malpighi'schen Gefässen lokalisiert war. Aehnliches ergab sich bei Fütterungsversuchen mit Scolopendra, einem Myriopoden.

> exkretorische Bedeutung der Malpighi'schen Schläuche offenbart sich auch in unzweideutiger Weise durch ihr Vermögen, die Ausscheidung von Farbstoffen zu bewerkstelligen. Schindler 39 beobachtete, dass 1-2 Stunden nach Injektion einer Lösung von

indigoschweselsaurem Natron in die Leibeshöhle einer Gryllotalpa die äusseren Partien des Drüsenepithels der Malpighi'schen Schläuche blau gefärbt erschienen; etwa 24 Stunden später fand er die Zellkerne, nicht aber die Zellkörper, tief blau tingiert und nach einigen weiteren Stunden war die Färbung auf den dem Centralkanal benachbarten Anteil des Protoplasmas beschränkt.

Kowalevsky<sup>45</sup>) fand bei zahlreichen in der gleichen Richtung untersuchten Insekten (Culex- und Ephemeralarven, Chironomus, Corethra, Schmetterlingsraupen, verschiedenen Orthopteren, wie Blatta, Acridium, Gryllotalpa u. a.), dass in die Leibeshöhle injiziertes indigoschwefelsaures Natron von den Malpighi'schen Gefässen begierig aufgenommen wird und schliesslich in Form kleiner, nadelförmiger Krystalle aus den Zellen in das Lumen der Schläuche übertritt. Im Gegensatze zu Schindler beobachtete Kowalevsky niemals eine Färbung der Zellkerne. Karminsaures Ammon wird nicht von den genannten Organen, vielmehr von den sogenannten "Pericardialzellen" aufgenommen, einem eigentümlichen, zu guirlandenförmigen Strängen angeordneten Gewebe, das befähigt erscheint, körperfremde Elemente verschiedenster Art aufzuspeichern. Beim Zerfalle des Gewebes werden dieselben von Phagocyten aufgenommen. Wird ein Gemenge von karminsaurem Ammon und indigoschwefelsaurem Natron injiziert, so erfolgt im Körper stets eine Sonderung der beiden Farbstoffe.

Nach Kowalevsky 45) und Cuénot 58) sind bei Gryllotalpa, welche, wie erwähnt, zwei Arten Malpighi'scher Schläuche besitzt, nur die gelben Gefässe zur Elimination von Indigokarmin und den meisten anderen Farbstoffen befähigt; das Vesuvin wird jedoch von den weissen Schläuchen ausgeschieden.

3. Harnsäure. Als charakteristisches Stoffwechselendprodukt des Insektenorganismus ist die Harnsäure zu betrachten.

einer Säure ("Acide bombycin") in der von frisch ausgeschlüpften Seidenspinnern ausgespritzten Flüssigkeit. Robiquet<sup>2</sup>) (1810) kochte Canthariden mit Wasser aus und erhielt beim Einengen der Extraktionsflüssigkeit einen aus Harnsäure bestehenden Bodensatz. Brugnatelli<sup>3</sup>) fand in der von Bombyx bald nach dem Auskricchen aus dem Hinterleibe ausgespritzten Flüssigkeit reichliche Mengen von harnsaurem Ammon neben phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. Chevreul [Strauss<sup>5</sup>] konstatierte das Vorkommen der Harn-

lontha, Lucanus, Polistes), und gleiches zeigte Audouin 7) für ein innerhalb eines solchen Organs bei einem Hirschkäfer gefundenen Steinchen.

säure in den isolierten Malpighi'schen Gefässen einiger Insekten (Melo-

Ueberdies haben zahlreiche Forscher sich vom reichlichen Vorkommen der Harnsäure unter den Ausscheidungsprodukten der Insekten überzeugt, so *Hornung* und *Bley* <sup>6</sup>) beim Mistkäfer (Blaps obtusa), *Heller* <sup>8</sup>) bei verschiedenen Schmetterlingen, *Davy* <sup>9</sup>) bei Käfern, Wespen, Schwaben, Motten, Heuschrecken, Grillen, Fliegen, Mosquitos und Schmetterlingen, *Bernard* <sup>16</sup>) bei verschiedenen Raupen, *Cornalia* <sup>18</sup>) und *Séguin* <sup>24</sup>) bei Bombyx, *Basch* <sup>22</sup>) bei Blatta, *Plateau* <sup>34</sup>) bei Dytiscus, Carabus, Hydrophilus, Melontha, Oryctes etc., *Krukenberg* <sup>40</sup>) bei

Bereits im Jahre 1783 konstatierte Chaussier 1) die Gegenwart Harnsäure

zahlreichen Insekten der verschiedensten Gattungen\*) etc. Es zeigte sich, dass die Harnsäure in den Schläuchen in freiem Zustande oder aber in ihrer Form von Uraten auftritt. Nach Plateau 84) handelt es

sich um Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Kalksalze.

In der Mehrzahl der Fälle beschränkte sich die Charakterisierung auf die Feststellung der Lösungsverhältnisse und der Murexidreaktion. Zur Darstellung der Harnsäure aus den Malpighi'schen Gefässen verfuhr Mac Munn 42) derart, dass er dieselben bei einer Anzahl von Individuen herauspräparierte, mit kochendem Wasser extrahierte, den Rückstand der Extraktionsflüssigkeit mit kochendem Alkohol wiederholt auszog, und das Ungelöste in heissem Wasser aufnahm. Nach Zusatz von Essigsäure und einigem Stehen schied sich aus der Flüssigkeit ein Bodensatz von charakteristisch geformten Harnsäurekrystallen ab.

Harnsäureanhäufung Fettkörper

Von nicht unerheblichem physiologischen Interesse ist die Anhäufung von Harnsäure im Fettkörper gewisser Insekten \*\*). Fabre 17, 26) findet bei gewissen Hymenopterenlarven bis zu dem Augenblicke, wo sie sich in den Cocon einschliessen, keinerlei Exkretion statt. Der Verdauungstrakt erscheint im Bereiche des rückwärtigen Anteiles des Chylusmagens durch eine feine Membran verschlossen. Sonach sind hier günstige Bedingungen für eine Harnsäureanhäufung im Organismus gegeben. Betrachtet man z. B. den Fettkörper von Sphex (einer Wespenart), so erscheint er bereits für das freie Auge von einer Unmenge weisslicher opaker Körperchen durchsetzt. Die genauere Untersuchung ergiebt, dass es sich um Säckchen handelt, die von einem körnigen, aus Harnsäure bestehenden Pulver erfüllt sind. Aehnliches gilt für den Fettkörper gewisser Dipteren-, Coleopteren-, Orthopterenund Lepidopterenarten. Bei Blatta nimmt nach Cućnot 53) die Zahl und Grösse der Konkremente derart mit dem Alter zu, dass bei geschlechtsreifen Tieren der ganze Fettkörper aus einer Anhäufung von Uraten zu bestehen scheint, wobei die Fettzellen fast ganz durch die Konkremente verdrängt werden. Dem Fettkörper wird demzufolge eine wichtige physiologische Bedeutung als "rein d'accumulation" zugeschrieben.

Dagegen beginnt bei Hymenopterenlarven, sobald die Metamorphose des Insektes beendigt ist, die Elimination der angehäuften Harnsäure-Fabre nimmt an, dass die Elimination derselben nicht durch Harnsäure- die Malpighi'schen Gefässe, sondern durch den Chylusmagen erfolge: durch den "Le ventricule chylifique est l'organe éliminateur de l'acide urique; dans l'insect parfait, il fonctionne comme rein avant de fonctionner comme estomac . . . . Les nombreux vaissaux de Malpighi sans tous et toujours d'une limpidité parfaite, sans aucune trace de cette matière, dont la couleur opaque permet de reconnaître si facilement la moindre

parcelle."

Demgegenüber wies Sirodot 23) darauf hin, dass die Harnsäure, um aus dem Fettkörper eliminiert zu werden, jedenfalls in Lösung gehen müsse, also sehr wohl in gelöstem Zustande die Malpighi'schen Gefässe passieren könne, ohne sichtbare Spuren zu hinterlassen.

den Leuchtorganen von Leuchtkäfern Harnsäure angehäuft.

<sup>\*)</sup> Krukenberg fand Harnsäure bei Colosoma, Buprestis, Cantharis, Osmoderma, Cetonia, Staphylinus, Blaps, Tenebrio, Necrophorus, Hamaticheros, Cerambyx, Arenia, Lamia, Coccionella, Chrysomela, Sphinx, Zygaena, Cossus, Venessa u. a.

\*\*) Nach Kölliker 20, Robin u. Laboulbène 31 und Dubois 43 findet sich auch in

fand Sirodot bei Untersuchung von 150 Individuen des Nashornkäfers (Oryctes nasicornis) stets reichlich Harnsäure in den Malpighi'schen Gefässen\*) und, der Einmündungsstelle derselben entsprechend, auch im untersten Teile des Darmes, niemals aber im Ventrikel.

Dagegen betonte Krukenberg, er habe bei dem Käfer Osmoderma eremita das Darmlumen in zwei Dritteln seiner Länge von einem weissen Harnsaurebrei erfüllt gefunden. Trotzdem dies vielleicht aus dem Auftreten antiperistaltischer Darmbewegungen erklärt werden könne, liege es doch wohl näher, im Sinne Fabre's eine Beteiligung des Darmes an der Harnsäureausscheidung anzunehmen. Krukenberg verweist in Bezug darauf auf eine Beobachtung Moseley's, der zufolge in die Leibeshöhle des Wasserkäfers Hydrophilus piccus injiziertes Indigokarmin nicht, wie bei vielen anderen Insekten, durch die Malpighi'schen Röhrchen, sondern durch die Drüsen der Darmwand zur Ausscheidung gelangt.

Der sichere Beweis, dass thatsächlich dem Arthropodendarme, zum mindesten unter gewissen Verhältnissen, eine exkretorische Funktion zukommt, wurde durch die sorgfältigen Untersuchungen Marchal's 47) erbracht. Wie erwähnt, vermögen die Larven von Sphegiden keine Exkremente zu entleeren, da ihr Darm im Bereiche des unteren Anteils des Chylusmagens durch ein Dissepiment entzwei geteilt ist. Untersucht man nun die Sphegiden kurze Zeit nach dem Ausschlüpfen des vollkommenen Insektes aus dem Cocon, so findet man (nach Marchal) den Darm oberhalb des Diaphragmas von Harnsäuremassen erfüllt, die unmöglich aus den Malpighi'schen Gefässen stammen können, da letztere

erst unterhalb der Scheidewand in den Darm einmünden.

Doch auch bei entwickelten Arthropoden scheint der Darm zuweilen gewissermassen vikariierend die Funktion der Harnorgane zu So hatte Dufour den Darm von Skorpionen bis hoch über die Einmündungsstelle der Malpighi'schen Gefässe hinauf von einer weisslichen Masse erfüllt gefunden, jedoch den Befund derart gedeutet, dass das Produkt der Nierenschläuche durch agonale, antiperistaltische Bewegungen hoch hinauf gedrängt worden sei. Marchal<sup>47</sup>) hält diese Erklärung für ungenügend, umsomehr als sich dieselben Verhältnisse auch bei Tieren fanden, die durch Chloroform sehr schnell getötet worden waren, und er vertritt die Meinung, bei den Skorpionen hätten die sehr zarten und durchsichtigen Malpighi'schen Gefässe ihre Funktion eingebüsst, derart, dass der Darm thatsächlich die Nierenarbeit erfüllen und die Exkretion besorgen müsse.

Dem früher Gesagten zufolge ist man berechtigt, anzunehmen, dass Harnsäure bei innerhalb der ganzen Klasse der Insekten die Harnsäure als wichtigstes Archoideen und stickstoffhaltiges Stoffwechselendprodukt auftritt. Doch würde man Myriopoden fehlgehen, wenn man diese Thatsache in Bezug auf den ganzen Arthropodenkreis verallgemeinern wollte. Von den abweichenden Verhältnissen

bei den Crustaceen war schon früher die Rede.

<sup>\*)</sup> Pasteur u. Roulin \*57) stellten durch Beobachtungen an Seidenwürmern fest, dass die Harnsäurekrystalle in den Malpighi'schen Gefässen im Intervalle zwischen zwei Häutungen stetig zunehmen, um sogleich nach der Häutung daraus zu verschwinden, indem bei diesem Vorgang eine Entleerung der angehäuften Harnsäure nach aussen erfolgt.

Bereits Wasman 10) bezeichnete es als zweifelhaft, ob die Malpighi'schen Gefässe der Spinnen Harnsäure enthalten. Davy vermisste die Harnsäure bei Scorpio americanus, während er das Exkret eines Tausendfüsslers (Scolopendra morsitans) im wesentlichen aus harnsaurem Ammon bestehend fand. Hessling 14) konstatierte das Vorkommen von Harnsäure bei Myriopoden und Skorpionen, ihre Abwesenheit bei Spinnen. Milne-Edwards 25) wiederum war der Meinung, dass auch die Spinnen Harnsäure ausscheiden. Die betreffende Angabe von Simon 28) dürfte auf einer willkürlichen Analogisierung mit den Insekten beruhen. Nach Méguin bestehen die Dejekte von Zecken (Ixodes) fast ausschliesslich aus Alkaliuraten. Plateau 36, 38) vermochte aus den Exkrementen von Phalangiden (Afterspinnen) Harnsäure in Form von Krystallen abzuscheiden, ebenso aus den Malpighi'schen Gefässen verschiedener Myriopoden; letzteres gelang auch Gibson-Carmichael 41). Schliesslich behauptet Griffiths 48), der sich hier, wie bei vielen anderen Gelegenheiten, in einen Gegensatz zu der grossen Mehrzahl der Beobachter stellt, Harnsäure in Form von charakteristischen Krystallen aus den Exkrementen einer Spinne (Tegenaria domestica) dargestellt und die Abwesenheit von Guanin konstatiert zu haben.

Guanin

4. Guanin. Thatsächlich kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass bei gewissen Arachnoiden nicht die Harnsäure, sondern das Guanin für das wichtigste Stoffwechselendprodukt zu gelten habe.

Gorup-Besancz und Will 12) hielten eine Anzahl Kreuzspinnen (Epeira diadema) in einem mit Gaze überspannten Käfig und sammelten während einiger Wochen die nach reichlicher Fütterung mit Fliegen entleerten Exkremente auf einer Glasplatte. Die letzteren erwiesen sich wenig löslich in Wasser und Alkohol, jedoch leicht löslich in Mineralsäuren. Wurde die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so schieden sich nach kurzer Zeit wohlausgebildete Krystalle mit allen Eigenschaften des salzsauren Guanins ab. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisierten Nadeln vom Ausschen des salpetersauren Guanins. Beim Eindampfen der Exkremente mit Salpetersäure blieb ein eitronengelber, in Kali oder Ammoniak mit tief gelbroter Farbe löslicher Rückstand zurück. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der konzentrierten salzsauren Lösung fiel eine krystallinische Verbindung aus. Dieses Verhalten veranlasste die genannten Autoren, das charakteristische Stoffwechselendprodukt der Spinnen für Guanin zu erklären.

Davy<sup>9,11</sup>) bestätigte obige Angaben bezüglich der Spinnen und dehnte dieselben auch auf Skorpione aus, nachdem er, noch bevor das Guanin bekannt geworden war, das Stoffwechselendprodukt der letzteren für "Xanthinoxyd" erklärt hatte. Plateau<sup>87</sup>) fand Guanin bei einer Reihe von Spinnen (Tegenaria, Argyroneta, Epeira, Clubio).

In neuerer Zeit unterzog C. Weinland<sup>48</sup>) auf Voit's Veranlassung

In neuerer Zeit unterzog C. Weinland 6 auf Voit's Veranlassung die Angaben über das Vorkommen von Guanin unter den Exkretionsprodukten der Spinnen einer sorgfältigen Nachprüfung.

Die Masse der auf einer Glasplatte gesammelten Exkremente wurde mit Wasser und Alkohol erschöpft, der ungelöste Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt, worauf ein dicker weisslicher Niederschlag ausfiel. Dieser wurde in verdünnter Salzsäure gelöst; aus der eingeengten Lösung krystallisierten

lange, zu grossen, scheibenförmigen Drusen angeordnete Krystallnadeln vom Aussehen des salzsauren Guanins.

Die Krystalle gaben nach Abrauchen mit Salpetersäure einen pomeranzengelben Rückstand, der auf Zusatz von Ammoniak eine intensiv gelbrote Färbung annahm. Sie zeigten ferner die von Capranica angegebenen Reaktionen: Mit kaltgesättigter Pikrinsäure erwärmt, erfolgte zunächst Lösung, bald aber Abscheidung ziemlich grosser, gelber Spiesse. Aus einer konzentrierten Ferricyankaliumlösung fielen nach einiger Zeit gelbbraune, zu Büscheln angeordnete Krystallnadeln aus. Auf Zusatz von chromsaurem Kali entstanden orangefarbene, zu Sternen angeordnete Prismen.

In dem nach Ausfällung des Guanins mit Ammoniak erhaltenen Filtrate vermochte Weinland gelegentlich etwas Harnsäure nachzu-

Es erscheint somit sichergestellt, dass der grösste Teil der Kreuzspinnenexkremente aus Guanin besteht und dass Harnsäure, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen daneben auftritt. Dass es sich um ein wirkliches Stoffwechselprodukt und nicht etwa um ein im Kot enthaltenes Residuum aus der Nahrung handelt, geht aus dem Umstande hervor, dass sich in jenen Insekten, die den Spinnen zur Nahrung gedient hatten, kein Guanin nachweisen liess.

Auch die Skorpione scheiden Guanin aus. Marchal<sup>47</sup>) erhielt aus der salzsauren Lösung der Exkremente von Skorpionen für salzsaures Guanin charakteristische Krystallformen und bestätigte so die

alten Angaben Davy's.

5. Ueber das Vorkommen von Stoffwechselprodukten anderer Art Hamstoff unter den Exkreten der Arthropoden ist wenig bekannt. meinte, dass die Nierenschläuche der Insekten vielleicht Harnstoff enthalten und Rywosch<sup>51</sup>) giebt an, er habe die Malpighi'schen Gefässe von 60 Schaben mit absolutem Alkohol extrahiert, die Flüssigkeit bei 40 - 50° eingedunstet und darin Harnstoff "nach seinen charakteristischen Eigenschaften" nachgewiesen. Diese Angaben sind zu dürftig, als dass sie diskutiert werden könnten.

Ein ziemlich verbreitetes Exkretionsprodukt der Arthropoden Oxalsaurer scheint der oxalsaure Kalk zu sein. Nach E. Grube 13) enthalten die Malpighi'schen Gefässe der Wespen oft eine Menge mikroskopischer Krystalle in Form regulärer Oktaëder, die nach Untersuchungen von C. Schmidt aus oxalsaurem Kalk bestehen. Bei Wespenmaden, die längere Zeit gehungert hatten, wurden die Krystalle in den Schläuchen vermisst, dagegen fanden sich solche im Fettkörper.

Später untersuchte Schlossberger 21) auf Leuckart's Veranlassung die Malpighi'schen Gefässe der Eichenspinnerraupe und fand darin zahllose quadratische Kryställchen. "Sie waren unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso unlöslich in Essigsäure auch bei längerem Stehen und Erwärmen. Mit Salpetersäure unter schliesslichem Zusatz von Ammoniak eingedampft, gaben sie keine Spur einer Murexidfärbung. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure lösten ohne Aufbrausen den grössten Teil von ihnen auf; die Lösung wurde durch Ammoniak stark gefällt; die Fällung war unlöslich in Essigsäure. Mit Vitriolöl übergossen, entwickelten sich Gasbläschen und es schossen Büschel von Gypsnadeln an. Beim Erhitzen auf dem Platinblech wurden sie ge-

bräunt, ohne zu schmelzen und brausten dann mit Säuren auf. konnte nach obigem kein Zweifel obwalten, dass die Körnchen wesentlich aus kleesaurem Kalk bestanden."

Auch Sirodot 23) und Plateau 34) bestätigen das Vorkommen von oxalsaurem Kalk unter den Stoffwechselprodukten der Insekten.

Kohlen- Bei den Larven einiger Capricornier (Cerambyx), die im saurer Kalk Eichenholze leben, findet man in den Malpighi'schen Gefässen, nach Mayet's 52) Angaben, eine grosse Menge Calciumkarbonat. Larven enthalten noch keinen kohlensauren Kalk in ihren Harnschläuchen; dieser tritt erst gegen das Ende des zweiten Jahres darin auf und am Ende des Larvenstadiums haben sich so grosse Mengen davon in den Röhren angehäuft, dass diese letzteren prall, steif und weiss erscheinen. Es frägt sich nun, welche physiologische Bedeutung diesem Produkte zukomme. Da hat es sich denn ergeben, dass die Capricornierlarven zur Zeit ihrer Unwandlung eine Höhle ins Holz bohren und diese äusserlich durch Holzsplitter, im Inneren dagegen durch einen Deckel aus kreideweissem kohlensauren Kalk verschliessen, zu welchem Zwecke sie durch Erbrechen eine kalkhaltige Flüssigkeit entleeren. Bezüglich der Provenienz des Karbonats vermutet Mayet, dass es von oxalsaurem Kalk abstamme. Vom teleologischen Standpunkte ist es beachtenswert, dass jene holzbohrenden Longicornier, welche nicht darauf angewiesen sind, während der schlechten Jahreszeit in ihren Gängen Zuflucht zu suchen, keine Kalkdeckel bauen, während Capricornier, die im Herbste ausschlüpfen, wie Cerambyx, auch nach ihrer Umwandlung den Winter über in ihrer Höhle bleiben und in die Lage kommen, aus der Konsolidierung derselben Nutzen zu ziehen.

Im Zusammenhange mit dem Auftreten grosser Mengen eines Erdalkalikarbonates im Arthropodendarm ist eine Beobachtung von Péligot 15) nicht ohne Interesse, derzufolge Seiden raupen vor dem Einspinnen erst Harnsäure, dann aber sehr grosse Mengen einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit entleeren, die 1-5% Natriumkarbonat enthält.

Farbstoff

Schliesslich sei als Kuriosum erwähnt, dass das Sekret der Malpighi'schen Schläuche gewisser Falter (Vanessa urticae und polychloros) so reichliche Mengen eines lebhaft roten Farbstoffes enthalten kann, dass die auf Mauern verbreiteten Tronfen zu wiederholten Malen, so u. a. zu Beginn des 17. Jahrhunderts, den Aberglauben eines Blutregens veranlasst haben.

(Vergl. auch 5. Abschnitt, 5. Kapitel.)

#### Litteratur.

1) Chaussier, Mémoire sur un acide particulier découvert dans le ver à soie. Nouv. mém. de l'Acad. de Dijon, 4, 1783, p. 70.

2) Robiquet, Expér. sur les Cantharides. Ann. de Chimie, 76, 1810, p. 318. 3) Brugnatelli, Osservazio sopra l'assiurato d'ammoniaca. Giornale di fisica, 8, 1815. p. 42-45; refer. Meckel's Arch. f. d. Physiologie, 2, 1846, p. 629.

4) Wurzer, Chemische Untersuchung des Stoffes in den sogen. Gallengefässen des Schmetterlings der Seidenraupe. Meckel's Arch. f. d. Physiol., 4, 1818, p. 213.
5) Strauss, Considérations générales sur les animaux articulés, 1828, p. 251; (cit. Kruken-

berg's Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abtlg., p. 21.)

6) Hornung u. Bley, Entomologisch-chemische Untersuchung des sogen. Mistkäfers (Blaps obtusa). Journ. f. praktische Chemie, 6, 1855, p. 266.

- 7) Audouin, Concernant les calculs, trouvés dans les canaux biliaires d'un cerf-volant femelle. Adressé à l'Académie le 7 Déc. 1835. Compt. rend., 1, 1835, p. 442. Ann. des sciences nat. (2), 5, 1836, p. 129-137.
- 8) Heller, Harnsäure, ein reichliches Exkret der Schmetterlinge. Arch. f. Chemie u. Mikroskopie, herausgegeben von Joh. Flor. Heller, Wien 1844, p. 132-133.
- 9) J. Davy, 1. Note on the excrements of certain Insects; 2. Additional notice on the urinary excrements of Insects with some observations on that of Spiders. Edinburgh new Philosophical Journal, conducted by James, 40, 1846, p. 231-234.
- 10) Wasman, Beiträge zur Anatomie der Spinnen. Abhandl. des naturwiss. Vereins zu Hamburg, Bd. 1, 1846, p. 149-150.
- 11) J. Davy, On the temperature of the Spiders and on the urinary excretion of the Scorpion and the Centipode. Edinburgh new Philosophical Journ., 44, 1848,
- 12) Gorup-Besanez u. Will, Guanin, ein wesentlicher Bestandteil gewisser Sekrete wirbelloser Tiere. Ann. der Chemie und Pharm., 69, 1849, p. 117. Münchener gelehrter Anzeiger, 1848, p. 825.
- 13) E. Grube, Fehlt den Wespen- und Hornissenlarven ein After oder nicht? Müller's Archiv, 1849, p. 62.
- 14) Hessling, Histologische Beiträge zur Lehre von der Harnabsonderung. Jena 1851,
- p. 28-30.

  15) E. Péligot, Études chimiques et physiologiques sur les vers à soie. Compt. rend., 33, 1851, p. 493 u. 34, 1852, p. 278.
- 16) Bernard, Sur une nouvelle fonction du foie. Ann. des sciences nat. (3), 19, 1853, p. 336.
- 17) M. Fabre, Etudes sur l'instinct et les metamorphoses des Sphégides. Ann. des sciences nat. (4), 6, 1856, p. 169-178.
- 18) E. Cornalia, Monografia del Bombice del Gelso (Bombyx mori). Mem. dell' Istituto Lombardo di Scienze, Lettere e Arti, 6, 1856, p. 275.
- 19) J. Davy, On the urinary secretion etc. Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh, 21, 1857, p. 547.
- 20) Kölliker, Zur feineren Anatomie der Insekten. Verh. der physik.-medizin. Gesellschaft in Würzburg, 8, 1857, p. 230. Berichte der Berliner Akad., 1857, p. 392.
- 21) J. Schlossberger, Die Krystalle in den Malpighi'schen Gefässen der Raupen. Müller's Archiv, 1857, p. 61-62.
- 22) Basch, Untersuchungen über das chylopoetische und uropoetische System der Blatta orientalis. Sitzungsber. der Wiener Akademie 33, 1858, p. 254-255.
- 23) S. Sirodot, Recherches sur les sécretions des Insectes. Ann. des sciences nat. (4), 10, 1858, p. 301-313.
- 24) Séguin, Études sur les vers à soie; examen des déjections dont les papillons se débarrassent avant l'accouplement. Compt. rend., 48, 1859, p. 801.
- 25) Millne-Edwards, Leçons sur la physiologie et l'anatomie comparée, 7, 1862, p. 386-449. 26) J. H. Fabre, Étude sur le rôle du tissu adipeux dans la sécretion urinaire des Insectes.
- Ann. des sciences nat. (4), 19, 1863, p. 351. 27) Leydig, Lehrbuch der Histologie. Frankfurt 1857, p. 471-476.
- 28) Simon, Histoire naturelle des Areignes. Paris 1864, p. 20; (citiert nach Plateau, Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (2), 44, p. 522.)
- 29) Karmrodt, Ueber Harn des Seidenspinners. Landwirtsch. Versuchsstationen, 1869, p. 395.
- 30) A. Gerstäcker, Ueber Harnsäureabsonderung bei Insekten etc. Sitzungsber. der Ges. naturforsch. Freunde, Berlin 1873, p. 138-145; (cit. Bibliotheca zoologica, 1861 -- 1880, II, p. 1381.)
- 31) Robin u. Laboulbène, Sur les organes phosphorescents thoraciques et abdominales du Cucujo de Cuba. Compt. rend., 77, 1873, p. 511. 32) Pasteur u. Roulin, Annales scientifiques de l'école normale supérieure, 1873, p. 20;
- (cit. Heckel, Journ. d'Anat. et de Physiol., 1875, p. 594.)
  33) E. Heckel, Phénomènes de la localisation dans les tissus animaux. Journ. d'Anat. et
- de la Physiol., 1875, p. 553. 34) F. Plateau, Recherches sur les phénomènes de la digestion chez les Insectes. Mém. de l'Acad. royale de Belg., 44, 1875, p. 94, 106-113, 119.
- 35) Méguin, Note sur la faculté qu'ont certains Acariens avec ou sans bouche de vivre sans nourriture. Compt. rend., 83, 1876, p. 994.
- 36) F. Plateau, Note sur les phénomènes de la digestion et sur la structure de l'appareil digestif chez les Phalangides. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (2), 42, 1876, p. 754.

Rückblick

- 37) Recherches sur la structure de l'appareil digestif et sur les phénomènes de la digestion chez les Aranéides dipneumones. Bull. de l'Acad. roy. de Belg., 44, 1877, p. 515-525.
- 38) Recherches sur les phénomènes de la digestion chez les Myriopodes. Mém. de l'Acad. Royale de Belgique, 42, 1878, p. 31-32.
- 39) E. Schindler, Beiträge zur Kenntnis der Malpighi'schen Gefässe der Insekten. Zeitschr.

- f. wiss. Zool., 30, 1878, p. 587-660.

  40) Krukenberg, Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abtlg., 1880, p. 28-29.

  41) Gibson-Carmichael, Notes on the Anatomy of Myriopoda. Proc. Phys. Soc. Edinburgh, 8, 1885, p. 377—381.
- 42) C. A. Mac-Munn, Note on a method of obtaining uric acid crystals from the Malpighian tubes of insects and from the nephridium of pulmonate Mollusca. Journ. of Physiol., 7, 1886, p. 128-129.
- 43) R. Dubois, Les Elatérides lumineux. Bull. Soc. Zool. de France, 11, 1886, p. 262-263.
- 44) Loman, Ueber die morphologische Bedeutung der sogen. Malpighi'schen Gefässe der echten Spinner. Tijdschrift van de nederlandsche dierk. Vereeniging (Leide), 1887; (cit. nach Marchal, s. u.)
- 45) Kowalevsky, Beitrag zur Kenntnis der Exkretionsorgane. Biol. Centralblatt, 9, 1889-1890, p. 42-47, 65-66.
- 46) C. Weinland, Notiz über das Vorkommen von Guanin in den Exkrementen der Kreuzspinne. Zeitschr. f. Biol., 25, 1889, p. 390-395.
- 47) P. Marchal, L'acide urique et la fonction rénale chez les Invertébrés. Mém. Soc. zool. de France, 3, p. 55-76. 48) Griffiths u. Johnstone, Untersuchungen über die Malpighi'schen Gefässe u. die Leber-
- zellen der Aranéen etc. Proc. roy. Soc. Edinburgh, 15, 1891, p. 111-115.
- 49) Ueber die Malpighi'schen Gefässe von Libellula depressa. Ibid., 15, 1891, p. 401-403.

50) Griffiths, Physiology of Invertebrata, 1892, p. 260-270.

- 51) Rywosch, Allgemeines über Tierharn. Wiener med. Wochenschrift, 18. Nov. 1893, No. 47, p. 1882.
- 52) V. Mayet, Une nouvelle fonction des tubes de Malpighi. Compt. rend., 122, p. 541-543. Auch: Bull. Soc. Entomolog. de France, 1896, p. 122-126.
- 53) Cuénot, Études physiologiques sur les Orthoptères. Arch. de Biolog., 14, 1896, p. 294-304.

54) R. Hertwig, Lehrb. der Zoologie, 5. Aufl., 1900, p. 372, 405, 443.

55) L. Leger u. O. Dubosq, Note biologique sur les Grillons. 11. Crystalloides intranucléaires. IV. Sécrétion intestinale. Arch. de Zool. expér. (3), 7, 1899, Notes XXXV.

Ein Rückblick auf die Gesamtheit der in den vorhergehenden Kapiteln mitgeteilten Thatsachen offenbart auch hier wiederum jene Mannigfaltigkeit vitaler Vorgänge, die uns auf allen Gebieten der vergleichenden Physiologie entgegentritt. Und auch hier erscheint unser Wissen als so ausserordentlich lückenhaft und wenig gefestigt, dass man sich vorläufig begnügen muss, das Wenige bisher gewonnene einfach zu verzeichnen, in der Hoffnung, dass es in späterer Zeit mit Hülfe verbesserter Untersuchungsmethoden gelingen werde, auch dieses wichtige, jedoch naturgemäss einer exakten Bearbeitung so ausserordentlich schwer

hang in die Fülle einschlägiger Beobachtungen zu bringen.

Hier möge nur ein kurzer Ueberblick in Bezug auf die Natur der stickstoffhaltigen Stoffwechselendprodukte, die bisher bei den verschiedenen Tierklassen aufgefunden werden konnten, Platz finden.

zugängliche Gebiet der Physiologie auszubauen und einen Zusammen-

Was zunächst den Chemismus der Exkretion bei den niedersten Tierformen betrifft, ist so gut wie nichts sicheres bekannt. Man glaubt zwar Harnsäure bei Protozoen, Guanin bei Coelenteraten und Würmer nachgewiesen zu haben, doch sind die betreffenden Beobachtungen, wie wir gesehen haben, keineswegs sichergestellt. Erst bei den Echinodermen kommt man auf festeren Boden, und hier bereits begegnet man der Harnsäure. Es ist eine biologisch interessante Wahrnehmung, dass der Eiweissabbau im Organismus eines relativ so niedrig organisierten Tieres wie es z. B. eine Seewalze ist, schliesslich zu demselben Endprodukte zu führen scheint, wie der Stoffwechsel eines Wirbeltieres.

Wir begegnen der Harnsäure wiederum innerhalb des Tierkreises der Mollusken, interessanter Weise jedoch nicht in allgemeiner Verbreitung, sondern auf die Klassen der Gastropoden und Cephalopoden beschränkt, während bei den Muscheln die Harnsäure regelmässig zu fehlen scheint. Ob sie hier durch das Guanin vertreten wird, ist nicht sichergestellt, dagegen scheint es, dass diese, der Harnsäure verwandte Substanz die Letztere bei Gastropoden bisweilen vertreten kann. Bei den Cephalopoden hat sich kein Guanin gefunden, wohl aber eine andere der Puringruppe angehörige Substanz, nämlich des Hypoxanthin, das im Verein mit Ammoniak und einer eigentümlichen sauren Substanz von unbekanntem Charakter einen nicht unerheblichen Bruchteil des ausgeschiedenen Stickstoffs ausmacht. Der Harnstoff, den man bei Muscheln und auch anderen Mollusken sowie bei manchen Arthropoden gefunden zu haben meinte, wird bei Cephalopoden vermisst und es muss nachdrücklich betont werden, dass bisher in keinem einzigen Falle der exakte Beweis für das Vorkommen von Harnstoff bei irgend einem wirbellosen Tiere erbracht worden ist.

Auch innerhalb des Tierkreises der Arthropoden ist das Vorkommen der Harnsäure eine keineswegs konstante Erscheinung. Sie tritt als vorherrschendes Stoffwechselendprodukt bei den grossen Klassen der Insekten und Myriopoden auf. Dagegen fehlt sie anscheinend konstant bei den Crustaceen, wo ein eigentümliches Produkt, die Carcinursäure, vielleicht neben dem Guanin, im Stoffwechsel die wesentlichste Rolle spielen dürfte. Manigfaltig sind die Verhältnisse bei der Klasse der Arachnoiden, insofern bei Acarinen und Phalangiden die Harnsäure, bei Araneiden und Skorpionen dagegen das Guanin prävaliert.

Ueber die Verhältnisse bei Molluskoiden und Tunicaten sind wir nicht orientiert.

Was endlich die Wirbeltiere betrifft, zerfallen sie bekanntlich hinsichtlich ihres Stoffwechsels in zwei Kategorien: Bei Fischen, Amphibien und Säugetieren ist der Harnstoff, bei Reptilien und Vögeln die Harnsäure als das wescntlichste stickstoffhaltige Stoffwechselendprodukt anzusehen.

# V. ABSCHNITT.

# Tierische Gifte.

## I. Gifte bei den niedersten Tierformen.

Bereits bei sehr niedrig organisierten Formen von Lebewesen begegnen wir Einrichtungen, welche es diesen Tieren ermöglichen, sich durch chemische Gifte einerseits ihrer Feinde zu erwehren und sich andererseits der Beute, deren sie zu ihrer Ernährung bedürfen, zu bemächtigen.

Knidarien

Bei den Cölenteraten treten diese chemischen 1. Knidarien. Waffen so sehr in den Vordergrund, dass man dazu gelangt ist, einen grossen Kreis von Tieren, die über eine besondere Form derselben, die Nesselkapseln, verfügen, unter den Sammelbegriff der Nesseltiere (Knidarien) zusammenzufassen. Bereits in dem Abschnitte, welcher die Physiologie der Verdauung behandelte, war von der Art und Weise die Rede, wie sich die Knidarien ihrer Nesselbatterien bedienen, um ihre Beute wehrlos zu machen. Die Nesselkapseln sind ovale, von einer festen Membran umgebene bläschenförmige Gebilde. Bläschen ist an seinem Ende zu einem langen dünnen Schlauche verlängert, der als Nesselfaden bezeichnet wird und der mehr oder minder zahlreiche Widerhaken trägt. Im Ruhezustande findet sich der Nesselfaden im Innnern der Kapsel spiralig aufgerollt oder zu einem unregelmässigen Knäuel geballt. Sobald das Tier gereizt wird, wird der Faden herausgeschnellt. Doch genügt dazu keine einfache Berührung, z. B. das Anstossen an einen Stein; die Knidarien besitzen vielmehr ein feines Unterscheidungsvermögen für Reize, das sie befähigt, mit ihren Waffen haushälterisch umzugehen und sie nicht zwecklos zu vergeuden [vergl. O. Schmidt u. Marshall3]. Das Innere der Kapsel ist nicht, wie man früher glaubte, von einer Flüssigkeit erfüllt, sondern von einer gallertigen oder öligen Masse, die toxische Eigen-Die in ungeheurer Menge vorschnellenden Nesselschaften besitzt. fäden üben also sowohl eine mechanische als auch eine chemische Wirkung aus. Einerseits wird die Beute von den Fäden umwickelt und durchstochen, indem die langen Borsten und Stacheln der vorschnellenden Gebilde sich zu einem Stilet zusammenlegen; andererseits wird die giftige gelatinöse Masse in die erzeugte Wunde ergossen [Iwanzoff4].

Die nesselnde Wirkung der Quallen ist den Besuchern der Seebäder wohl bekannt. Möbius erzählt, dass er bei Berührung einer Seerose (Anthea cereus) mit der Zunge augenblicklich das heftigste Brennen empfand, das erst nach 24 Stunden nachliess. Verfasser kann aus eigener Erfahrung berichten, dass bereits eine einzelne abgeschnittene Tentakel von Anemonia sulcata, gegen die Lippenschleimhaut gedrückt, ein merkliches Brennen verursacht.

In weit weniger harmloser Weise äussert sich die Nesselwirkung gewisser Schwimmpolypen; namentlich sind die prachtvollen "Portugiesischen Galeeren" (Physalien) in dieser Hinsicht berüchtigt. In Brehm's Tierleben 3) wird darüber u. a. folgendes berichtet: "Meyen erzählt uns, wie auf der ersten Weltumsegelung des Schiffes "Prinzess Luise" eine prächtige Physalie am Schiffe vorbeigeschwommen sei. Ein junger kecker Matrose sprang in das Meer, um sich des Tieres zu bemächtigen, schwamm auf dasselbe zu und fasste es an. Da schlang das Tier seine langen Fangfäden um seinen verwegenen Widersacher. Den jungen Mann durchzuckte ein fürchterlicher Schmerz, verzweifelt schrie er um Hülfe; kaum konnte er schwimmend das Schiff erreichen, um sich an Bord hissen zu lassen. Hier erkrankte er so schwer an Entzündungen und Fieber, dass man geraume Zeit um sein Leben besorgt war."

"In Westindien geht die Sage, die Neger benützten getrocknete und pulverisierte Physalien, um Giftmorde zu verüben. Ein Arzt in Guadeloupe, Dr. Ricord Mediana, hat eine Reihe von Experimenten mit dem Verfüttern dieser Substanz angestellt, aber mit durchaus negativem Erfolg."

Bigelow<sup>2</sup>) berichtet, dass kleinere Tiere durch das von den Nesselzellen der "Portugiesischen Galeeren" secernierte Gift gelähmt, unter Umständen sogar getötet werden. Bezüglich der chemischen Natur des Giftes fehlte bis vor kurzem jeglicher Anhaltspunkt.

In jüngster Zeit aber haben Portier und Richet<sup>5</sup>) einige Beobachtungen über das Gift der Cölenteraten gesammelt. Sie verrieben die Filamente von Physalien und anderen Nesseltieren mit Sand und Wasser und prüften die so erhaltene Extraktionsflüssigkeit auf ihre Giftigkeit. Der Auszug aus 2 g der Nesselfäden von Physalien tötet eine Taube binnen einer Stunde. Das Gift erzeugt auffallenderweise keine Schmerzen an der Applikationsstelle; das Tier wird vielmehr somnolent; die Sensibilität erscheint herabgesetzt, die Temperatur ernicdrigt; häufig werden Durchfälle beobachtet und schliesslich erfolgt der Tod infolge Respirationslähmung.

Auch die Tentakeln von Medusen und Aktinien scheinen den gleichen Giftstoff zu enthalten, für den die genannten Autoren, um seine charakterische physiologische Wirkung anzudeuten, den Namen "Hypnotoxin" vorschlagen. Bezüglich der chemischen Natur desselben scheint nur soviel festgestellt zu sein, dass er nicht dialysabel ist, durch Erhitzen auf 55° zerstört wird und durch Alkohol gefällt werden kann.

Die auffallende Erscheinung, dass ein Frosch oder ein Fisch, der mit den Filamenten einer Physalie in Berührung kommt, gar keine Fluchtversuche macht, vielmehr alsbald immobilisiert wird und widerstandslos ins Bereich der Digestionsorgane seines Angreifers gelangt, könnte durch die Wirkung des Hypnotoxins erklärt werden. Es muss aber wohl angenommen werden, dass daneben in den Nesselkapseln noch ein heftiges Reizgift enthalten sei, auf das die hochgradigen lokalen Entzündungserscheinungen, von denen oben die Rede war, zurückzuführen sind.

Seesterne

2. Echinodermen. Ueber die Giftigkeit gewisser Echinodermen, insbesondere der Seesterne, liegen mehrfache Angaben vor [Breumié und Durandeau, Iluscmann 6), Parker 7]. Dieselben basieren auf der Thatsache, dass nach Verfütterung roher oder gekochter Seesterne an Hunde und Katzen heftige, selbst tödlich verlaufende Vergiftungen beobachtet worden sind.

Gelegentlich der Massenvergiftungen mit Miesmuscheln, die Mitte der 80er Jahre in Wilhelmshaven zur Beobachtung gelangten und von denen später ausführlich die Rede sein soll, wurde bemerkt, dass auch Seesterne aus dem stagnierenden Wasser des Hafens eine hochgradige Giftigkeit zeigten, die jedoch auf rein lokale Ursachen zurückgeführt wurde [Wolff's)].

Nach den ausgezeichneten Untersuchungen J. v. Uexküll's <sup>9</sup>) kann man aber nicht daran zweifeln, dass gewisse Echinodermen normalerweise über ein heftiges Gift verfügen und dasselbe mit Hülfe merk-

würdiger Apparate zur Abwehr ihrer Feinde gebrauchen.

J. v. Uexküll unterscheidet bei Seeigeln 4 Typen von Pedicellarien: Giftzangen, Klappzangen, Beisszangen und Putzzangen.

Um bei Sphaerechinus die Giftzangen zu isolieren, benutzt man, nach den Angaben des genannten Autors, einen chemischen Reiz, indem man einen Kochsalzkrystall auf die Haut des Tieres legt. Sogleich entfernen sich alle Stacheln vom Reizorte, während die Giftzangen (gemmiformen Pedicellarien) zum Vorschein kommen und leicht mit Hülfe einer Pincette isoliert werden können.

Prouho 10) brachte in einem Bassin mehrere hungernde Exemplare von Asterias glacialis mit einem Strongylocentrotus lividus zusammen. Die Seesterne greifen den Seeigel sogleich an. Im Augenblicke aber, wo die Ambulakralfüsschen eines Seesternes den Strongylocentrotus berühren, neigen sich ringsum die Stacheln desselben tangential von der Stelle des Reizes hinweg, derart, dass die gemmiformen Pedicellarien demaskiert werden. Dieselben begegnen dem Angreifer mit weit geöffneten Zangen und beissen zu, sobald sie berührt werden. Offenbar erzeugt der Biss einen heftigen Schmerz, denn der Seestern zieht schnell seinen Arm zurück.

Nach v. Uexküll<sup>9</sup>) dringt aus den Zangenspitzen der gemmiformen Pedicellarien ein giftiges Sekret in dünnem Strahle hervor. Dieses rührt von Giftdrüsen her, die früher unrichtigerweise für Schleimdrüsen gehalten worden sind. Der Reflex des Ausspeiens des Giftes ist von dem Reflex des Schliessens ziemlich unabhängig. Eine einfache Berührung mit totem Material genügt nicht, um die Entleerung des Giftes hervorzurufen.

"Die Wirkung des Giftes auf andere Tiere", sagt v. Ucxküll, "ist sehr bemerkenswert. Eine kleine Nacktschnecke, wie Pleurobranchea Meckelii, von einer Giftzange gepackt, rollt sich zu einer Kugel zusammen und fällt vom Seeigel ab. Es sind die Giftzangen daher ein sehr geeignetes Mittel für ihn, sich von diesem unbequemen Nachbar zu befreien, dessen säurebildende Haut für die Seeigel höchst gefährlich sein muss... Kleine Aale von 2—3 cm Länge ringelten sich nach dem Biss zusammen und schlugen wild umher; traf sie der Biss in die Medulla, so war er tödlich.... Froschmuskeln werden durch die Giftzangen erregt, die glatten jedoch viel kräftiger als die

quergestreiften . . . Der Froschischiadicus, gut getroffen, überträgt noch eine kurze Erregung und ist dann an der Bisstelle leitungsunfähig ge-Ein Froschherz kann man durch ein einziges Pedicellar zur dauernden Ruhe bringen. Vom Rückenmark des Frosches habe ich mehrmals durch einen Biss allgemeine Krämpfe hervorgerufen. kann für viele physiologische Untersuchungen eine grosse Annehmlichkeit sein, kleine natürliche Spritzen zu besitzen, die so lokal und so sicher ein heftiges Gift liefern."

Bezüglich des Inhaltes der Giftdrüsen stellte v. Ucxküll fest, dass derselbe klar, dünnflüssig sei, keine Neigung zum Fadenziehen zeige,

schwach sauer reagiere und nach dem Entleeren gerinne.

Beachtenswerterweise scheinen auch gewisse Holothurienarten

über ein heftiges Reizgift zu verfügen [Saville Kent\*)].

3. Würmer. Der Giftgehalt von Würmern hat bisher keine allzugrosse Beachtung gefunden. Immerhin liegen bereits, speciell in Bezug auf parasitische Würmer, Beobachtungen in grösserer Zahl vor, die kaum einen Zweifel darüber zulassen, dass sich Reizgifte in grosser Verbreitung bei Repräsentanten der verschiedensten Klassen dieses Tierkreises finden. Das Stadium derselben wäre, speciell vom medizinischen Standpunkte aus, um so wichtiger, als sie sicherlich in der Pathologie der durch Parasiten hervorgerufenen Krankheitsprozesse eine wesentliche Rolle spielen.

a) Planarien. Die grünen, chlorophyllhaltigen Planarien, die im Planarien seichten Wasser des Meeresstrandes leben, heben sich durch ihre lebhafte Färbung in so auffälliger Weise vom hellen Hintergrunde des weissen Küstensandes ab, dass es merkwürdig erscheinen musste, dass diese scheinbar wehrlosen Tierchen nicht mit grösster Leichtigkeit ihren Verfolgern zum Opfer fallen. Thatsächlich ergab die nähere Prüfung, dass diese Lebewesen durch die Waffen eines chemischen Giftes geschützt sind. Bringt man eine Planarie mit der Zunge in Berührung, so beachtet man Brennen und eine merkliche Schwellung der Schleim-Auch wurde bemerkt, dass die Tierchen einen sehr starken, von einer flüchtigen Base herrührenden Geruch verbreiten. Wenn in einem grossen Gefäss mit Seewasser, das Tausende von Planarien enthält, auch nur ein einzelnes Individuum abstirbt, bemerkt man alsbald, dass alle Planarien, die mit dem toten Tiere in Berührung kommen, zu Grunde gehen, derart, dass um den ersten Toten herum ein sich stets er-weiternder Kreis von Toten bildet bis schliesslich im ganzen Bassin kein einziges Exemplar am Leben bleibt [Gcddes 16]]. Moscley 14) hält eigentümliche Gebilde in der Haut der Planarien ("Stäbehenkörperchen" deutscher Autoren) für Nesselorgane, die denjenigen der Cölenteraten analog sein sollen. Geddes 16) destillierte eine grosse Menge von Plana-

<sup>&#</sup>x27;) Das schöne Werk von Saville Kent<sup>11</sup>), welches die Fauna australischer Korallenriffe behandelt, enthält über diesen Gegenstand nachstehende Notiz (p. 293):

<sup>&</sup>quot;In a work entitled "Coral Lands" by H. Stonehewer Cooper it is stated, that the cottony filaments or Cuverian Organs exuded in quantity by Polynesian species apparently allied to, if not identical with Holothuria argus produce a painful inflammation on any part of the human skin, with which they may come in contact; also, that the water and associated giuces, ejected abundantly from other species, when handled, possesses highly inflammatory properties, causing, if it should fall an a surface abrasion of the skin, intense pain, or, if it should come in contact with the eyes, possibly loss of sight."

werden kann.

rien mit Kalk am Wasserbade und fing das Destillat in verdünnter Salzsäure auf. Dasselbe gab mit Platinchlorid einen Niederschlag, der auf Grund einer Analyse (ausgeführt von Magnier de la Source) als die Platinverbindung des Dimethylamins [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] angesprochen wurde. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass diese Base wirklich als das gesuchte Gift anzusehen sei. Wahrscheinlich ist das letztere eine alkaloidartige Substanz, aus der das Dimethylamin durch Spaltung entstanden sein könnte.

Bandwürmer

b) Bandwürmer. Bekanntlich führt der breite Bandwurm (Botriccephalus latus) bei den mit ihm behafteten Menschen oft schwere Anämien herbeis Die meisten älteren Autoren waren der Meinung, dass diese Zustände auf nervöse Einflüsse, auf die Darmreizung durch die Gegenwart des Parasiten, auf den Säfteverlust u. dergl. zurückzuführen seien. Nach Dehio würden durch den im Darm abgestorbenen und faulenden Wurm toxische Zersetzungsprodukte erzeugt, durch deren deletüre Wirkung auf das Blut die Anämie zustande komme. Wenn auch ein lebender Parasit die Anämie erzeugt, so sollte dies daran liegen, dass die untersten Segmente des Wurmes abgerissen und im Darme in Fäulnis übergegangen wären. Einen ähnlichen Standpunkt in dieser Frage nehmen auch Litten und v. Noorden ein [vergl. Peiper 26, 28)].

Andere Forscher gelangten aber zur Auffassung, dass der lebende Bandwurm unter Umständen ein für die roten Blutkörperchen deletäres Gift zu produzieren vermag. Schaumann und Talquist<sup>29</sup>) machten in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen. Sie verfütterten Bandwürmer (Botriocephalus) teils nach einfacher Zerkleinerung, teils nach vorausgegangener Verdauung mit Trypsin an Hunde und Kaninchen; auch injizierten sie mit physiologischer Kochsalzlösung aus Bandwürmern hergestellte Extrakte nach Filtration durch Chamberlandfilter ihren Versuchstieren subkutan. Es gelang ihnen auch wirklich, in einigen Fällen bei Hunden (nicht aber bei Kaninchen) eine künstliche, unter allgemeiner Erschöpfung tödlich verlaufende Anämie zu erzeugen. In einem Falle war die Zahl der roten Blutkörperchen von 7 200 000 auf 3 400 000 im Kubikmillimeter abgesunken. Die genannten Autoren vermochten auch nachzuweisen, dass Hunde-, nicht aber Kaninchenblut, durch Zusatz von Bandwurmextrakt extra corpus lackfarbig gemacht

Nicht ohne Interesse ist eine Angabe von Picou und Ramond 31), derzufolge Extrakten aus Tänien eine ausgesprochen baktericide Wirkung zukomme; sie hindern das Wachstum von Cholerabaeillen, von Streptokokken, von Staphylokokken, von Eberth'schen Baeillen etc. Auch können die Extrakte beliebig lange aufbewahrt werden, ohne in Fäulnis überzugehen. Injiziert man Meerschweinchen eine an sich tödliche Dosis von Cholerabaeillen intraperitoneal und hinterher etwas Bandwurmextrakt, so gelingt es angeblich, die Tiere zu retten. Man will ferner beobachtet haben, dass mit Bandwürmern behaftete Individuuen gegen Adominaltyphus immun seien.

Ferner veröffentlichten Messinco 33) und Calamida 33, 34) kürzlich Versuche über die Giftigkeit von Tänien. Sie verrieben die Bandwürmer mit Sand und physiologischer Kochsalzlösung und injizierten die Extrakte nach Durchgang durch Bakterienfilter ihren Versuchstieren subkutan, intravenös, intraperitoneal oder auch subdural. Zum

Teil wurden die Extrakte auch erst mit Magnesiumsulfat ausgesalzen und die Lösung des Niederschlages nach vorausgegangener Dialyse injiziert. Die beobachteten Intoxikationserscheinungen waren wenig charakteristisch: Paresen, besonders in den hinteren Extremitäten, tonische Kontrakturen, Temperaturabfall etc.; immerhin glauben die Autoren ein spezifisches Gift annehmen zu dürfen. Die Tänienextrakte sollen ein gewisses hämolytisches Vermögen in Bezug auf Wirbeltierblutzellen besitzen und, in einer Kapillare unter die Haut eines Tieres gebracht, ein chemotaktisches Anziehungsvermögen auf Leukocyten ausüben.

Echinokokken

c) Echinokokken. Seit langer Zeit ist es den Klinikern wohlbekannt, dass die Punktion oder Spontanruptur einer Echinokokkencyste eine Reihe sehr nachteiliger Erscheinungen, sogar ganz plötzlich eintretenden Tod zur Folge haben kann. Achard 20) hat die zahlreichen hierüber vorliegenden, in der medizinischen Litteratur zerstreuten Angaben gesammelt. Es ergiebt sich aus der Zusammenstellung der Thatsachen, dass die "Intoxication hydatique", d. h. ein vergiftungsartiger Symptomenkomplex bei mit Echinokokkuscysten behafteten Individuen nicht beobachtet wird, solange sich die Flüssigkeit innerhalb der impermeablen Wände der Cyste eingeschlossen findet. Sobald aber, infolge einer Spontanruptur der Cyste oder eines operativen Eingriffes, der Flüssigkeit Gelegenheit geboten wird, von einer grossen serösen Höhle (Pleura, Peritonäum) oder vom Bindegewebe aus zur Resorption zu gelangen oder gar direkt in ein grösseres Blutgefäss einzudringen, (bei der Punktion eines Leberechinokokkus kann leicht eine grössere Vene angestochen werden), kann sich zuweilen in stürmischer Weise das Bild einer Vergiftung entwickeln. Besonders auffällig ist speciell bei Leberechinokokken einerseits das Austreten peritonitischer Erscheinungen, auch dann, wenn jede Insektion aus sorgfältigste vermieden werden konnte, audererseits das sehr konstante Vorkommen einer Urticaria. Es ist ja bekannt, dass Nesselausschläge im Verlause mannigsacher Intoxikationen zur Beobachtung gelangen.

Die von den Klinikern ausgesprochene Vermutung, dass die Flüssigkeit der Echinokokken ein Gift enthalte, konnte auch thatsächlich auf experimentellem Wege bestätigt werden. Mourson und Schlagdenhauffen 18) sahen ein Kaninchen nach intraperitonealer Injektion der Blasenflüssigkeit eines Cysticercus tenuicollis schnell zugrunde gehen. Eine geringe Menge der Flüssigkeit, unter die Haut gespritzt, wirkte angeblich ähnlich wie der Biss eines giftigen Tieres. Nach Angaben von Humphrey 19) genügen wenige Kubikcentimeter der Flüssigkeit einer Echinokokkuscyste bei intravenöser oder intraperitonealer Applikation, um Meerschweinchen innerhalb weniger Stunden zu töten. Debove 21) beobachtete bei 2 Individuen, nach subkutaner Injektion von filtrierter Echinokokkenflüssigkeit das Auftreten einer Urticaria. Achard 20) fiel es auf, dass die "Intoxication hydatique" in ihrem Verlaufe an das Bild einer Miesmuschelvergiftung erinnert. Es scheint Brieger gelungen zu sein, das wirksame Agens zu isolieren. Er untersuchte auf Langenbuch's 17) Veranlassung Echinokokkenflüssigkeitund vermochte eine Substanz als Platinverbindung abzutrennen, die, Mäusen injiziert, schnell

eine tödliche Wirkung hervorbrachte.

d) Ascariden (Spulwürmer). Bekanntlich leiden mit Spulwürmern Ascariden behaftete Kinder vielfach an Konvulsionen, an nervösen Erscheinungen

aller Art, an Anämie und Ernährungsstörungen u. s. w. Es wäre naheliegend, einen Teil dieser Symptome auf die Absonderung eines Giftstoffes seitens der Würmer zurückzuführen [vergl. Nuttall 30]. Es ist zum mindesten sichergestellt, dass die Ascariden eine die Schleimhäute heftig reizende Substanz enthalten. Arthus und Chanson 27) sahen drei Personen, die von Pferden stammende Ascariden zergliedert hatten, an Conjunctivitis und Laryngitis erkranken und sie beobachteten, dass 2 ccm einer Flüssigkeit, die lebenden Spulwürmern entnommen worden war, ausreichten, um Kaninchen innerhalb 10 Minuten zu töten. O. v. Linstow<sup>24</sup>) bemerkte beim Anschneiden von Ascaris lumbricoides einen eigentümlichen pfefferartigen Geruch, der die Augen zu heftigem Thränen reizte. Beim Reiben der Augen hatte er das Unglück, etwas von dem Gift mit der Conjunctiva in Berührung zu bringen. Die Folge war eine äusserst heftige Conjunctivitis mit Chemosis, die erst nach geraumer Zeit geheilt werden konnte. Aehnliches wurde auch von Raillet, Cloquet u. a. beobachtet. Eine nähere Untersuchung des Giftes steht noch aus, trotzdem der Gegenstand zweifellos von medizinischer Wichtigkeit ist\*).

Filarien

e) Filarien. Der in den Tropen einheimische Medina- oder Guineawurm Filaria (Dracunculus) medinensis lebt bekanntlich im Unterhautzellgewebe des Menschen und giebt Anlass zur Bildung von Geschwüren, in denen schliesslich ein Teil des Wurmes zutage kommt. Von altersher ist es Brauch, dass das Herausziehen des Wurmes mit allergrösster Vorsicht vorgenommen wird, da ein Zerreissen desselben angeblich in allen Fällen eine äusserst heftige Entzündung, oft mit nachfolgender Gangrän, zur Folge hat. Dabei wirkt der Parasit sicherlich nicht einfach als Fremdkörper. Offenbar enthält er ein Toxin, das beim Zerreissen des Tieres besonders heftig zur Wirkung gelangt [v. Linstow<sup>21</sup>].

Trichinen

f) Trichinen. Die ersten Symptome unmittelbar nach dem Genusse trichinenhaltigen Fleisches sind oft ausserordentlich stürmisch; man beobachtet Uebelkeit, Erbrechen, Durchfall, Schwindel u. s. w., zuweilen in so heftiger Form, dass der Zustand der Cholera ähnlich wird. Diese Erscheinungen können wohl kaum anders gedeutet werden, als dass beim Auflösen der Trichinenkapseln durch die Verdauungssäfte Gifte in Freiheit gesetzt werden, welche die heftigen lokalen und Allgemeinerscheinungen veranlassen [Pcipcr 26, 28)].

Ankyostomum g) Ankylostomum duodenale. Bekanntlich führt die Gegenwart dieses Parasiten eine schwere Anämie herbei. Bohland 13) zog aus dem Umstande, dass der Eiweisszerfall bei Ankylostomiasis erheblich gesteigert ist, deu Schluss, dass die Würmer ein Protoplasmagift absondern. Lussana und Ervant Aslan wollen aus dem Harne von Menschen, die mit diesem Parasiten behaftet waren, Ptomaine gewonnen haben, die bei Kaninchen Anämie erzeugten. Befunde dieser Art können jedoch selbstverständlich leicht zu Irrtümern Anlass geben. Jedoch auch Versuche von Zappert u. a. weisen auf die Annahme eines von den Würmern produzierten Giftes hin.

<sup>\*)</sup> Kürzlich hat Guiart \*2) darauf hingewiesen, dass die von Ascariden verursachten Darmläsionen die Eingangspforte für alle möglichen Infektionen bilden können. Möglicherweise könnte also dadurch der Eindruck einer Intoxikation hervorgerufen werden, für die der Wurm nur in mechanischer, nicht aber in chemischer Hinsicht verantwortlich gemacht werden dürfte.

h) Regenwürmer. Die bisher mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich durchwegs auf Platt- und Rundwürmer. Es scheint aber, dass es auch unter den höher organisierten Ringelwürmern giftige Typen giebt, wenngleich bisher diesem Punkte nur wenig Beachtung geschenkt worden ist.

Regen-

M. Pauly 25) war durch Geflügelzüchter darauf aufmerksam gemacht worden, dass die gewöhnlichen Regenwürmer zu gewissen Zeiten für das Geflügel sehr giftig seien, derart, dass zuweilen ganze Frühbruten von Enten daran zugrunde gehen. Der genannte Autor vermochte thatsächlich zu konstatieren, dass Regenwürmer (Lumbricus terrestris) während ihrer Brunstzeit eine giftige Substanz enthalten. Einige Enten, die mit grösseren Mengen davon gefüttert worden waren, zeigten sehr grossen Durst; 11/2 Stunden später waren ihre Flügel und Füsse gelähmt und schliesslich stellten sich allgemeine Krämpfe ein; erst nach Ablauf einer Woche hatten sich die Tiere wieder erholt. Bei Wiederholung des Versuches mit Gänsen und Hühnern, denen aber hernach das Trinkwasser entzogen wurde, zeigte es sich, dass unter diesen Umständen die Tiere im Verlaufe einiger Stunden zugrunde gingen. Wurden die bei der Sexualfunktion beteiligten Gürtelteile und die Endteile der Regenwürmer gesondert verfüttert, so ergab es sich, dass nur die ersteren das Gift enthalten. Bei Extraktion der Gürtelteile mit Wasser ging das Gift in Lösung. Einige Tropfen des Auszuges genügten, um Sperlinge, einige Löffel, um Kaninchen zu töten.

### Litteratur.

#### a) Cölenteraten.

1) A. E. V., Poisonous Jellyfish. Science, 11, p. 146 (cit. Zool. Record 1888).

2) R. P. Bigelow, Physiology of the Caravella Maxima (Physalia Caravella). Johns Hopkins University Circul., 10, 1891, p. 93. 3) O. Schmidt u. W. Marshall, Brehm's Tierleben; niedere Tiere, 3. Auflage, 1893,

p. 552-553.

4) Iwanzoff, Ueber den Bau, die Wirkungsweise und die Entwickelung der Nesselkapseln

von Cölenteraten. Anat. Anzeiger, 11, 1896, p. 551-556.
5) P. Portier et C. Richet, Sur les effects physiologiques du poison des filaments pêcheurs et des tentacules des Coelenterés (hypnotoxine). Compt. rend., 134, 1902, p. 247-248.

#### b) Echinodermen.

6) Husemann, Handbuch der Toxikologie, 242, 1862.

7) C. A. Parker, Poisonous qualities of the Star-fish. The Zoologist, 5, 1881, p. 214-215 (cit. Zoolog. Jahresber., 1881, I, p. 202).

8) M. Wolff, Die Ausdehnung des Gebietes der giftigen Miesmuscheln und der sonstigen giltigen Seetiere in Wilhelmshaven. Virchow's Archiv, 104, 1886, p. 180-202.
9) J. v. Uexküll, Die Physiologie der Pedicellarien. Zeitschr. f. Biologie, 37, N. F., 19,

1899, p. 334-403. 10) H. Prouho, Du rôle des pédicillaires gemmiformes des Oursins. Compt. rend., 1890,

11) W. Saville-Kent, The great Barrier-Reef of Australia, London 1893, p. 293.

12) O. v. Linstow, Die Gifttiere und ihre Wirkung auf den Menschen, Berlin 1894, p. 135.

## c) Würmer.

13) K. Bohland, Ueber die Eiweisszersetzung bei Anchylostomiasis. Münchener medizin. Wochenschr., 41, No. 46, 1874, p. 901-904.

14) H. N. Moseley, Urticating organs of Planarian Worms. Nature, 16, 1877, p. 475.

- 15) R. Leuckart, Die Parasiten des Menschen. Leipzig u. Heidelberg, 1879-1886.
- 16) Geddes, Sur la chlorophylle animale. Archive de Zoologie exp., 8, 1879-1880, p. 55-57. 17) Langenbuch, Der Leberechinococcus und seine Chirurgie. Stuttgart 1880 (citiert nach
- Peiper s. u.).
- 18) Mourson u. Schlagdenhauffen, Nouvelles recherches chimiques et physiologiques sur quelques liquides organiques. Compt. rend., 95, 11, 1882, p. 793.
- 19) Humphrey, An inquiry into the severe symptoms occasionally following puncture of hydatid cysts of the liver. Lancet, 1887, I, p. 120.
- 20) C. Achard, De l'intoxication hydatique. Archive général de médecine. Paris 1887, 7. Série, Bd. XXII, p. 410-432 und 572-591.
- 21) M. Debove, De l'intoxication hydatique. Bulletins et mémoires de la Soc. méd. des hôpitaux, 1888, 9. Mars.
- 22) Voncken, Empoisonnement par retention des toxines intestinales dû à la présence de vers intestinaux. Arch. méd. Belge, 2, 1892, p. 8-12.
- 23) Vlajeff, Zur Frage nach der Bedeutung des breiten Bandwurms in der Aetiologie der perniciösen Anämie. Wratsch, 1894 (russisch; citiert nach Schaumann und Tallquist).
- 24) O. v. Linstow, Ueber den Giftgehalt der Helminthen. Internat. Monatsschr. für Ana-
- tomie u. Physiologie, 13, 1896, p. 188–205. 25) M. Pauly, Der Regenwurm. Neue Beobachtungen und Entdeckungen. Der illustr. Tierfreund, Graz, 1896, p. 42 u. 79 (cit. Physiol. Centralbl., 10, p. 682).
- 26) E. Peiper, Tierische Parasiten des Menschen. Ergebnisse der allgemeinen Pathologie etc. von Lubarsch und Ostertag, 3, 1896, p. 22-72.
- 27) Arthus u. Chanson, Accidents produits par la manipulation des Ascarides. Médecine moderne, 1896, p. 38 (cit. Centralbl. für Bakteriologie, 20, p. 264).
- 28) E. Peiper, Zur Symptomatologie der tierischen Parasiten. Deutsche med. Wochenschr., 25, 1897, p. 11.
- 29) O. Schaumann u. T. W. Tallquist, Ueber die blutkörperchenauflösenden Eigenschaften des breiten Bandwurms. Ibidem, 24, 1898, p. 312-313.
- 30) G. H. F. Nuttall, The poison given off by parasitic worms in man and animals.
- American Naturalist, 33, 1899, p. 247-249.
  31) R. Picou u. F. Ramond, Action bactéricide de l'extrait de Taenia inerme (Travail du labor, de Chantemesse). Compt. rend. de la Société de Biologie, 1899, p. 176-179.
- 32) J. Guiart, Rôle pathogène de l'Ascaride lombricoide. Arch. des parasites, 3, 1900, p. 70-81 (citiert Zool. Jahresber., 1901).
- 33) E. Messineo u. D. Calamida, Ueber das Gift der Tänien. Centralbl. für Bakteriol.
- Abt. 1, 30, 1901, p. 346-347.
  34) D. Calamida, Weitere Untersuchungen über das Gift der Tänien. Ibid., p. 374-375.

# II. Giftige Mollusken.

1. In der Litteratur finden sich zahlreiche Beobachtungen über Vergiftungen nach Genuss von Mollusken verschiedener Art. wiegende Mehrzahl derselben bezieht sich jedoch auf die Miesmuschel (Mytilus edulis.)

Aeltere muschelvergiftungen

Eine grosse Anzahl älterer Beobachtungen über Miesmuschelverungen über giftungen findet sich in einer aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts stammenden Arbeit von Chevalier und Duchesne 1) zusammengestellt. Eine kritische Erörterung derselben würde den Rahmen dieses Buches überschreiten. Es möge genügen, darauf hinzuweisen, dass es sich in vielen dieser Fälle um Erkrankungen infolge Genusses nicht frischer, verdorbener Muscheln gehandelt haben dürfte, die den bekannten Fleischvergiftungen analog zu setzen sind und uns hier nicht weiter interessieren. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass auch ganz frische, ja sogar im lebenden Zustande genossene Miesmuscheln, bei denen jeder Verdacht,

dass es sich um zersetztes Material gehandelt habe, ausgeschlossen ist, zu Vergiftungen Anlass geben können, und in diese Kategorie gehören speciell die wiederholt beobachteten Massenvergiftungen durch Mytilus edulis.

So berichtet z. B. Aurel Krause 8) über eine Mussenvergiftung, die sich im Jahre 1799 in Alaska abspielte. Eine Kompagnie Soldaten stillte auf einem Marsche ihren Hunger mit Miesmuscheln, die in frischem Zustande an Ort und Stelle gesammelt worden waren. Die Folge war, dass etwa 100 Mann im Verlaufe von zwei Stunden starben. beobachtete 1827 in Leith bei Edinburgh 30 gleichzeitige Erkrankungen. In allen Ländern, wo Miesmuscheln gegessen werden, kommen sporadisch schwere Vergiftungen vor, die sich zeitweise in erschreckender Weise zu Massenerkrankungen häufen\*).

Solche Massenvergiftungen gelangten Mitte der 80 er Jahre in Wilhelmshaven zur Beobachtung und erregten grosses Aufsehen. Dank dem Umstande, dass eine Anzahl namhafter Forscher bei dieser Gelegenheit dem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zuwandte, ist man über das Gift der Miesmuscheln und seine Wirkungen wenigstens nach

cinigen Richtungen hin orientiert.

2. Was zunächst den klinischen Verlauf der Miesmuschelvergiftung Krankheitsbetrifft, kann man drei Typen von Krankheitsbildern unterscheiden. den leichtesten Formen der Vergiftung beschränken sich die pathologischen Erscheinungen auf den Ausbruch einer Urticaria, die zuweilen mit Angina und Dyspnoë einhergeht. Eine schwere Vergiftung kann unter choleraartigen Erscheinungen auftreten, die zur Zeit einer Choleraepidemie, wie dies wiederholt, z. B. in Triest, geschehen ist, zu einer Verwechselung mit dieser Krankheit Anlass geben können. Die schwerste Erkrankungsform ist die paralytische, letztere war es, die in Wilhelmshaven vorwiegend zur Beobachtung gelangte [Brieger 12)].

Virchow 9) schildert auf Grund der Beobachtungen des Kreisphysikus Schmidtmann die Krankheitserscheinungen in folgender Weise: Kurz nach dem Genusse der giftigen Muscheln tritt ein Gefühl des Zusammenschnürens im Halse und im Munde auf; die Zähne scheinen stumpf; sodann macht sich ein Prickeln in Händen und Füssen bemerkbar, sowie auch das Gefühl, als ob alle Gegenstände kein Gewicht hätten. Es stellt sich psychische Aufregung, Gefühl von Schwäche und Schwindel, sodann heftiges Erbrechen ein, jedoch weder Durchfall noch Leibschmerzen. Die Pupillen sind weit und rektionslos. Der ganze Körper erkaltet allmählich und schliesslich erfolgt unter ruhigem Einschlafen bei lange erhaltenem Bewusstsein, oft schon innerhalb weniger Stunden, der Tod. Es handelt sich anscheinend in erster Linie um eine Lähmung der Muskeln, die das Herz intakt lässt.

Bei der Sektion fiel insbesondere die Schwellung der Milz und

eine eigentümliche hämorrhagische Infarcierung der Leber auf.

In den Hauptzügen mit diesem Vergiftungsbilde übereinstimmend ist die Schilderung einiger Fälle der paralytischen Form von Muschel-

<sup>\*)</sup> Eine Anzahl älterer Beobachtungen finden sich bei Orfila, Traité de poisons. Paris 1818, p. 508-518.

vergiftung, welche Thesen 31) kürzlich in Christiania zu beobachten Gelegenheit hatte.

Mypothesen Älterer

3. Die Ursache der auffallenden Erscheinung, dass Tiere, die im Autoren allgemeinen ohne Schaden genossen werden können, zu gewissen Zeiten und an gewissen Orten hochgradig giftig sind, hat bereits den Aerzten im 18. und im Anfang des 19. Jahrhunderts viel Kopfzerbrechen verursacht. Bei der damals vorwaltenden Neigung, fehlende Beobachtungen durch Spekulationen zu ersetzen, ist es nicht zu verwundern, dass die mannigfachsten Momente für die Giftigkeit verantwortlich gemacht wurden; so z. B. die angebliche Giftigkeit der Eier während der Brunstzeit; die Aufnahme schädlicher Nahrungsmittel, insbesondere giftiger Seesterne, seitens der Muscheln; die Anwesenheit parasitischer Krabben (Pinnotheres); die Aufnahme von Kupfer aus den Schiffsbeschlägen; der Jod- oder Bromgehalt; eine giftige schaumige Substanz, die auf der Meeresoberfläche zeitweise schwimmen und den Muscheln anhaften sollte u. dergl. mehr. Dass die "Idiosynkrasie", die in der alten Medizin eine grosse Rolle spielte, auch im diesem Falle herhalten musste, ist selbstverständlich [vergl. Chevalier und Duchesne 1], Bulbaud 5) und insbesondere die Litteraturangaben von Husemann 4)].

Morphologisches Verhalten Gift-

Virchow's Scharfblick konnte es, gelegentlich der Untersuchung giftiger Miesmuscheln aus Wilhelmshaven, nicht entgehen, dass gewisse morphologische Unterschiede zwischen giftigen und ungiftigen muscheln Exemplaren von Mytilus bestehen. Die Giftmuscheln besitzen dünnere zerbrechlichere Schalen von hellerer Farbe mit strahliger Zeichnung. Auch fiel eine gelbbräunliche Färbung der Gewebe, sowie ein auch den lebenden Muscheln anhaftender charakteristischer, unangenehmer Geruch auf.

Demzufolge nahm Lohmcycr 18) den Standpunkt ein, die Vergiftungen seien gar nicht durch einheimische Micsmuscheln hervorgerufen worden, sondern durch eine andere, ihrer Natur nach giftige, von irgendwoher mit Schiffen eingeschleppte Mytilusart. Auch Kobelt 16) schloss sich der Annahme an, es könnte sich um eine neue Varietät handeln. Demgegenüber gaben die Professoren Franz Eilhard Schulze und E. von Martens in Berlin ihr Votum dahin ab, dass die giftigen Muscheln nicht als eine besondere Abart anerkannt werden könnten, dass die beobachteten morphologischen Abweichungen vielmehr als Folgen einer Wachstumsstörung oder Erkrankung anzusehen wären.

Bei näherer Untersuchung der Giftmuscheln ergab es sich nun weiterhin, dass die Leber verändert sei. Virchow fand dieselbe grösser, dunkler und mürber als bei normalen Tieren; bei mikroskopischer Untersuchung erwies sie sich von Pigment und gefärbtem Fett

durchsetzt.

Lokale Ursachen der Muschelvergiftung

Die nächstliegende Annahme war nun, es handle sich vielleicht um die Anhäufung eines ausserhalb entstandenen, innerhalb des tierischen Organismus jedoch konzentrierten Fäulnisgiftes, ein Gedanke, der in der Litteratur der Muschelvergiftungen stetig wiederkehrt. Auch erwähnte Virchow, dass die Wilhelmshavener Giftmuscheln auf alten Holzteilen aufsassen; es sei ihm mitgeteilt worden, dass erfahrene Seeleute vor dem Genusse derartiger Muscheln warnen. Die genaue Untersuchung der Lokalverhältnisse in Wilhelmshaven ergab nun, dass keinerlei Abflüsse aus Stadt und Umgebung in das Hafenwasser gelangen und dass eine Verunreinigung des Binnenhafens durch Abfälle aus den Schiffen

oder durch Fäkalien angesichts der bestehenden strengen Vorschriften kaum anzunehmen war. Dagegen konnte konstatiert werden, dass die Giftmuscheln sich ausschliesslich in jenen Hafenpartien finden, wo das Wasser stagnierte.

Wolff ermittelte weiterhin die interessante Thatsache, dass im Binnenhafen, wo sich die Giftmuscheln fanden, auch noch andere Seetiere, insbesondere Seesterne, giftige Eigenschaften zeigten. Das an Kaninchen und Meerschweinchen durch die Seesterne hervorgerufene Vergiftungsbild zeigte eine frappante Uebereinstimmung mit den Erscheinungen der Miesmuschelvergiftung. Der Vergleich der räumlichen Verbreitung der giftigen Seesterne und Muscheln ergab eine vollständige Kongruenz; beide erwiesen sich dort am giftigsten, wo die Stagnation des Wassers am vollkommensten war. Der exakte Beweis dafür, dass die Giftigkeit auf lokale Ursachen zurückzuführen sei, wurde durch Schmidtmann erbracht. Dieser konnte zeigen, dass die Giftmuscheln nach mehrwöchentlichem Aufenthalte im Wasser der offenen See ihre Giftigkeit verloren hatten, während andererseits ungiftige Muscheln einige Zeit, nachdem sie in den Binnenhafen übertragen worden waren, giftige Eigenschaften aufwiesen\*) [vergl. auch Möbius 14)].

Man musste also zu dem Schlusse gelangen, dass die Giftbildung bei den Miesmuscheln auf eine Erkrankung ihrer Leber zurückzuführen sei, die durch eine Anhäufung naturwidriger Nährstoffe im stagnierenden Wasser hervorgerufen wird und die bei Wiederherstellung normaler Bedingungen (durch Uebertragung der Muscheln in das reine Wasser der offenen See) wieder rückgängig gemacht werden kann. Dass die Erkrankung auch die Schalenbildung, die Färbung etc. beeinflussen und so die erwähnten morphologischen Abweichungen hervorbringen könne, ist einlenchtend. Lindner<sup>26</sup>) empfiehlt als prophylaktische Massnahme gegen die Vergiftung, "alle Miesmuscheln mit dünnem, durchscheinendem, brüchigem, strahlenförmig gestreiftem Gehäuse, deren Schalen nicht gleichmässig dunkelblau gefärbt sind, als verdächtig anzusehen".

Die Massenvergiftungen in Wilhelmshaven hatten sich im Oktober 1885 ereignet. Wolff<sup>22</sup>) vermochte festzustellen, dass während der ersten Monate des Jahres 1886 sich eine allmähliche Entgiftung der Muscheln im Hafenbereiche vollzog; im Herbste 1886 waren überhaupt keine giftigen Mytilusexemplare mehr aufzutreiben. Die Untersuchung im Oktober 1887 ergab aber, dass die Muscheln ihre alte Giftigkeit in vollem Masse wiedererlangt hatten, ohne dass die eigentliche Ursache dieser Erscheinung hätte ermittelt werden können.

Zur Entscheidung der Frage, ob nicht vielleicht das Muschelgift als solches im Wasser präformiert sei und direkt von den Weichtieren aufgenommen werde, wurde Seewasser, das den betreffenden Hafenpartien entnommen war, konzentriert und der Rückstand Tieren einverleibt, jedoch, wie ja zu erwarten war, mit negativem Erfolge [Wolff 20]]. Die Versuche von Wolff und Grawitz, aus den Muscheln giftig wirkende Bakterien zu isolieren, führten ebensowenig zu einem Resultate | Virchow 9].

\*) Jourdain 29) behauptet, dass unter Umständen auch Miesmuscheln, die nicht in stagnierendem Wasser, sondern im freien Meere gesammelt worden sind, giftig sein können

Die Frage, in welchem Teile des Muschelkörpers sich das Gift denn finde, wurde von Wolff<sup>17</sup>) dahin beantwortet, dass das augenscheinlich in der Muschel selbst entstehende, nicht aber von aussen aufgenommene Toxin ausschliesslich in der Leber lokalisiert vorkomme und offenbar dort an Ort und Stelle infolge einer Störung der Stoffwechselvorgänge gebildet werde.

Mytilotoxin 5. Hinsichtlich der Natur des Giftes stellte Salkowski 10) fest, dass dasselbe den Muscheln durch Extraktion mit Alkohol entzogen werden könne und durch Erhitzen auf 1100 seine Wirksamkeit nicht einbüsse, sowie dass es durch Einwirkung von Natriumkarbonat in der Wärme, nicht aber in der Kälte, zerstört werde. Während die Alkokolextrakte aus ungiftigen Muscheln fast farblos sind, giebt die erkrankte Leber an Alkohol einen goldgelben Farbstoff ab, der, mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure erwärmt, grasgrün wird, jedoch mit dem wirksamen Giftstoffe als solchem nichts zu thun hat.

Eine systematische chemische Untersuchung des Muschelgiftes wurde

von Brieger 11, 12, 24, 25) durchgeführt.

Reindarstellung des Mytilotoxin

Zur Darstellung des angeblich wirksamen Bestandteiles, des "Mytilotoxins", verfuhr Brieger in folgender Weise: Die Masse der Giftmuscheln wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand, nach vorausgegangener Extraktion mit Alkohol, gelöst, mit Natriumkarbonat neutralisiert, mit Salpetersäure angesäuert und mit Phosphormolybdänsäure fraktioniert gefällt, wobei durch die ersten Fällungen Eiweisskörper und Farbstoffe beseitigt wurden, während die späteren das Mytilotoxin enthielten. Der Phosphormolybdänniederschlag wurde mit Bleiacetat unter leichtem Erwärmen zerlegt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, unter Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit Platinchlorid gefällt. Das Mytiliotoxin fand sich im Filtrate und konnte, nach Beseitigung des Platins durch Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Goldchlorid als krystallinische Doppelverbindung isoliert werden.

Das Aurat krystallisierte in mikroskopischen Würfelchen von der Zusammensetzung  $C_6H_{16}NO_2AuCl_4$  und vom Schmelzpunkte 182°. Ein auß dem Aurat dargestelltes salzsaures Salz krystallisierte in Tetraëdern. Der freien Base, dem Mytilotoxin, kommt angeblich die Zusammensetzung  $C_6H_{15}NO_2$  zu. Dasselbe giebt mit den gewöhnlichen Alkaloïd-

reagentien nur ölige Fällungen.

Versetzt man das salzsaure Mytilotoxin mit Natronlauge, so entwickelt sich der ekelerregende Geruch der freien Base. *Brieger* schlägt vor, man solle verdächtige Miesmuscheln mit Natronlauge kochen, um so die Giftigkeit am Geruche erkennen zu können.

Destilliert man salzsaures Mytilotoxin mit Kalihydrat, so geht Trimethylamin N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> über (als Golddoppelsalz identifiziert). "Das Mytilotoxin", meint *Brieger*, "ist also eine quaternäre Basc. Seine Fähigkeit, die motorischen Apparate zu lähmen, hat somit nichts befremdliches mehr, da wir durch *Glause* und *Luchsinger* belehrt wurden, dass alle Trimethylammoniumbasen Muscarinwirkung ausüben."

Betain

Neben dem Mytilotoxin enthalten die Giftmuscheln noch eine Reihe anderer, teils giftiger, teils ungiftiger Substanzen basischer Natur. Eine der letzteren ist das Betaïn (Oxyneurin, Trimethylglycin)  $CH_{\bullet} - N(OH)(CH_{\bullet})_3$ ;

dasselbe wurde von Brieger in Gestalt der leicht

COOH

löslichen, in prachtvollen cholesterinähnlichen Täfelchen krystallisierenden Golddoppelverbindung isoliert. Möglicherweise ist das Mytilotoxin ein Abkömmling des Betain.

Aus gefaulten Muscheln vermochte Brieger kein Mytilotoxin darzustellen, sondern nur Trimethylamin, sowie Tetra- und Pentamethylen-

diamin.

Thesen 31), der kürzlich anlässlich der vorhin erwähnten Vergiftungsfälle grosse Mengen von Giftmuscheln aus dem Hafen von Christiania nach dem Brieger'schen Verfahren bearbeitet hat, konnte sich auffallender Weise von der Identität des Giftes mit dem Briegerschen Mytilotoxin keineswegs überzeugen. Die Frage des Miesmuschel-

giftes kann also noch keineswegs für erledigt gelten.

6. Ausser durch Miesmuscheln werden gelegentlich auch durch Vergifandere Muscheln mehr oder minder schwere Vergiftungen hervorgerufen, durch anso insbesondere durch Austern, ausserdem auch durch die Herz- dere Muscheln muschel (Cardium edule), durch Anomia, Donax etc. Eine Anzahl solcher Erkrankungsfälle werden von Chevalier und Duchesne 1) und von Husemann<sup>4, 23</sup>) angeführt. Inwieweit es sich dabei um spezifische Muschelgifte oder aber um Ptomaïne, wie sie bekanntlich bei der Fäulnis des Fleisches auftreten können, gehandelt habe, lässt sich einstweilen kaum entscheiden\*).

In dieser Hinsicht beachtenswert ist eine Angabe von Rochebrune 30), derzufolge eine Muschel, Spondylus americanus, giftig ist und einen ausgesprochenen Geruch nach Schwefelwasserstoff besitzt, der sie völlig ungeniessbar macht. Der genannte Autor versuchte das giftige Prinzip nach dem Stass'schen Verfahren zu isolieren und erhielt eine grüne, salbenartige Masse von brennend bitterem Geschmack, von der einige Milligramme genügten, um ein Meerschweinchen zu töten und die, ihren chemischen Reaktionen nach, angeblich dem Muscarin āhnlich war.

Ueber giftige Sekrete, deren sich Mollusken zum Zwecke der Giftige Verteidigung bedienen, ist nicht viel bekannt. Immerhin scheinen solche bei manchen Arten eine Rolle zu spielen. So giebt Cuénot\*\*) an, dass alle Nudibranchier (marine Nacktschnecken) z. B. Aeolis und Tritonia, sich, sobald sie gereizt werden, zusammenziehen und eine erhebliche Menge eines Schleimes ausstossen, der giftige Eigenschaften zu besitzen scheint, da man angeblich beobachten kann, dass andere im selben Aquarium befindliche Tiere kurze Zeit nach seiner Absonderung zugrunde gehen.

Der Seehase, Aplysia depilans, wurde von altersher wegen seiner Giftigkeit sehr gefürchtet. Dieses Tier stösst, wenn es gereizt

\*\*) Moyens de défense dans la série animale, p. 42. Paris, Gauthiers-Villars.

<sup>\*)</sup> Die Vergiftungen durch Muscheln und Austern haben eine grosse Aehnlichkeit mit den Intoxikationen durch Seekrebse, insbesondere durch Garneelen (Crangon), welche letztere in Frankreich, Holland und Friesland häufig zu Massenvergiftungen Anlass gegeben haben. Es scheint sich hier aber meist um Ptomainvergiftungen infolge beginnender Fäulnis gehandelt zu haben (*Husemann*, Art. Muschelgift, in Eulenburg's Realencyklopädie).

wird, einen purpurrot gefärbten Saft von sehr widerwärtigem Geruch aus seinen Mantelrändern aus, von dem noch später die Rede sein soll. Es ist ja denkbar, dass das Sekret eine Giftewirkung auf niedere Tiere ausübt; jedenfalls gehören aber die Schilderungen, welche die alten Schriftsteller von der verderblichen Wirkung desselben auf Menschen entworfen haben, ins Bereich der Fabel. Der Saft sollte Urticaria bewirken und die Haare ausfallen machen (daher der Beiname "depilans"); ja schon die Ausdünstung sollte gefährlich sein, geschweige dann der Genuss.

In Wirklichkeit ist über die Giftigkeit der Aplysien nichts thatsächliches festgestellt. Nach *Lesson* sollen die Seehasen von den Eingeborenen der Gesellschaftsinseln sogar im rohen Zustande mit Vorliebe

gegessen werden.

Unter den chemischen Verteidigungsmitteln der Mollusken müssen auch die Nesselbatterien Erwähnung finden, mit denen gewisse Nacktschnecken bewaffnet zu sein scheinen. Die Spitzen der Papillen, mit denen die Dorsalfläche von Aeolis bedeckt ist, tragen eigentümliche Gebilde, die, nach den Angaben von Berghs, als Nesselbatterien angesehen werden müssen; dieselben sollen dazu dienen, kleine Tiere zu lähmen. Berührt man eine Aeolis, so richtet sie die Spitzen ihrer Papillen gegen den bedrohten Punkt. Cuenot erwähnt die merkwürdige Thatsache, dass Aeolis sich nicht scheut, Actinien trotz deren Bewaffnung mit Nesselapparaten anzugreifen. Vielleicht ist das Tier, da es selbst ähnliche Waffen führt, gegen das Gift der Nesselkapseln immun.

Wie gelegentlich der Erörterung der Nahrungsaufnahme und der Verdauungsvorgänge der Cephalopoden ausführlich auseinander gesetzt wurde, ist man nach den Beobachtungen von Lo Bianco und R. Krause zur Annahme berechtigt, dass die sogen. hinteren Speicheldrüsen von Octopus ein giftiges Sekret liefern, das kleine Tiere, insbesondere Carcinus maenas, die Lieblingsnahrung der Pulpen, augenblicklich lähmt. Man kann wohl kaum annehmen, dass dieser Fall der Existenz ächter Giftdrüsen als Anhangsorgane des Verdauungstraktes im Kreise der Mollusken vereinzelt dastehe. Wahrscheinlich wird man, wenn man auf diesen Gegenstand genauer achtet, analogen Erscheinungen öfters begegnen. Ob der saure Speichel, der manchen Mollusken eigentümlich ist, in dieser Hinsicht in Betracht kommt, ist noch nicht sichergestellt.

### Litteratur.

 Chevalier u. Duchesne, Mémoire sur l'empoisonnement par les huïtres, les moules, les crabes etc. Ann. d'hygiène publ., 1851, p. 387.

2) Frank's Magazin für Arzneimittellehre und Toxikologie, II, p. 462, 809; III, p. 581, 854.

3) R. Bergh, On the existence of urticating filaments in the Mollusca. Quart. Journal Microscop. Science 2, 1862, p. 274-277; Vedenskab. Meddel. for Anat., II., 1860, p. 309. Kopenhagen 1861.

4) Th. u. A. Husemann, Handbuch der Toxikologie, 1862, p. 276.

- 5) L. Balbaud, Etude sur l'empoisonnement par les moules et autres coquillages. Thèse.
  Paris. 1870.
- 6) Crumpe, Observations on the Musculus venosus and on its use in Tetanus. Dublin Journal of Medical Science, 1872, p. 257 (citiert nach Husemann, s. o. und Thesen, s. u.).

- 7) Th. Stevenson, Case of poisoning by Mussels. Guys Hospit. Rep., London, (3), 19,
- 1874, p. 420. 8) A. Krause, Die Flinkitindianer. Jena 1885, p. 91 (citiert nach Virchow, Berliner klin. Wochenschr., 1885, 30. Nov.).
- 9) R. Virchow, Ueber die Vergiftung durch Miesmuscheln in Wilhelmshaven. Vortrag, gehalten in der Sitzung der Berl. med. Ges. am 11. Nov. 1885. Berliner klin. Wochenschr., 1885, 30. Nov.
- 10) E. Salkowsky, Zur Kenntnis des Giftes der Miesmuschel. Virchow's Archiv, 102,
- 1885, p. 578-592.
  11) L. Brieger, Ueber basische Produkte in der Miesmuschel. Vortrag, gehalten im Verein s. inn. Med. in Berlin am 21. Dez. 1885. Deutsche med. Wochenschr., 1885, No. 53. Gleichlautend: Biolog. Centralbl., 6, p. 406-410.
- 12) Ptomaine, III, p. 65-81. Berlin, A. Hirschwald, 1886.
- 13) G. Baumert, Ueber das Gift der Miesmuschel, Zeitschr. f. Naturwissensch., 59, 1886, p. 60-62 (citiert nach Journ. Roy. Microsc. Society, 2, Serie, 6, p. 587).

  14) K. Möbius, Mitteilungen über die giftigen Wilhelmshavener und die nicht giftigen Kieler
- Miesmuscheln. Schriften des naturwiss. Vereins für Schleswig-Holstein, 6, p. 3-12; vergl. auch: Zool. Garten, 27, 1886, p. 63-66.
- 15) F. A. Falck, 1st die Miesmuschel des Kieler Hasens giftig? Schriften des naturwiss. Vereins für Schleswig-Holstein, 6, 1886, p. 13-20.
- 16) W. Kobelt, Die Wilhelmshavener Giftmuschel. Jahrb. der deutschen malakozoolog. Gesellsch., 13, 1886, p. 259-272.
- 17) M. Wolff, Die Lokalisation des Giftes in den Miesmuscheln. Virchow's Archiv, 103, 1886, p. 187-203.
- 18) C. Lohmeyer, Die Wilhelmshavener Giftmuschel. Berliner klin. Wochenschrift, 1886, No. 11.
- 19) R. Virchow, Beiträge zur Kenntnis der giftigen Miesmuschel. Virchow's Archiv, 104, 1886, p. 161—180.
  - 1. Bemerkungen von R. Virchow. 2. Diagnostische Merkmale der Giftmuschel von C. Lohmeyer. 3. Votum des Prof. Franz Eilhard Schulze zu Berlin. 4. Votum des Prof. E. v. Martens zu Berlin.
- 20) M. Wolff, Die Ausdehnung des Gebietes der giftigen Miesmuschel und der sonstigen giftigen Seetiere in Wilhelmshaven. Virchow's Archiv, 104, 1886, p. 108-202.
- 21) C. Schmidtmann, Miesmuschelvergiftungen in Wilhelmshaven im Herbst 1887. Zeitschr. für Medizinalbeamte, 1887, No. 1 u. 2 (citiert nach Brieger, Virchow's Archiv, 112, p. 550).
  22) M. Wolff, Ueber das erneuete Vorkommen der giftigen Miesmuschel in Wilhelmshaven.
- Virchow's Archiv, 110, 1887, p. 376-380).
  23) Th. Husemann, Art. "Muschelgift" in Eulenburg's Realencyklop. der Heilk., 1888.
- 24) L. Brieger, Zur Kenntnis des Tetanins und Mytilotoxins. Virchow's Archiv, 112, 1888, p. 549—551.
- 25) Beitrag zur Kenntnis des Mytilotoxins nebst einer Uebersicht der bisher in ihren Haupteigenschaften bekannten Ptomaïne und Leukomaïne. Virchow's Archiv,
- 115, 1889, p. 483-492. 26) Lindner, Ueber giftige Miesmuscheln. Centralbl. für Bakteriologie u. Parasitenkunde, 3, 1888, p. 352-358. Vergl. auch: Verein für Naturkunde in Kassel, Sitzungsbericht vom 12. Dez. 1887.
- 27) W. Permewan, Fatal case of poisoning by mussels with remarks on the action of the poison. Lancet, 2, 1888, p. 568.
- 28) A. Lustig, Les microorganismes de Mytilus edulis. Archivio per le scienze mediche, 12, p. 823. Arch. ital. de Biol., 10, 1889, p. 393-400.
- 29) S. Jourdain, Note sur l'intoxication par les Moules. Compt. rend., 112, 1891, p. 106-108.
- 30) A. T. Rochebrune, Revue scientifique, Juin 1895.
- 31) J. Thesen, Studien über die paralytische Form von Vergiftung durch Muscheln (Mytilus edulis). Archiv für experim. Pathol., 47, 1902, p. 311-359.

# III. Giftige Arachnoideen und Myriopoden.

# 1. Skorpione.

a) Die Giftigkeit der Skorpione ist von altersher wohlbekannt; es giebt wohl wenige Gifttiere, ausser den Schlangen, die in gleichem Masse die Aufmerksamksit auf sich gelenkt und insbesondere in der toxikologischen Fabelwelt der Alten eine gleich grosse Rolle gespielt hätten.

Giftapparat

Der Giftapparat der Skorpione ist sehr eigenartig gestaltet. An das gedrungene Kopfbruststück dieser Tiere fügt sich das schmale, aus zahlreichen Gliedern zusammengesetzte, sehr bewegliche Abdomen. Das letzte Glied enthält die paarige Giftdrüse; dieselbe ist birnförmig gestaltet und in eine harte Hülle eingeschlossen, die in einer scharfen gekrümmten Spitze endigt. Die Ausführungsgänge der Drüse durchsetzen den Stachel und münden mit kleinen Oeffnungen unterhalb der Die Drüse ist von einem Mantel quergestreifter Muskelfasern umgeben, durch deren Kontraktion ihr Inhalt willkürlich entleert werden kann.

Die Art, wie sich der Skorpion dieses Giftapparates bedient, ist in hohem Grade charakteristisch. Bringt man z. B. eine Spinne in die Nähe eines Skorpions, so stürzt er sogleich auf dieselbe zu, ergreift sie mit den Kiefern und hält sie damit vor seinen Augen fest. Sodann hebt er das Abdomen hoch empor, krümmt es bogenförmig über seinem Kopf und scheint sich einen Augenblick lang die Stelle auszusuchen, Gleichzeitig sieht man oft an der Spitze des wo er stechen soll. Stachels ein Tröpfehen zum Vorschein kommen. Schliesslich stösst der Skorpion zu und lässt dann den Stachel einige Zeit lang in der Wunde stecken, während offenbar gleichzeitig das Gift durch Kontraktion des muskulösen Drüsenmantels ausgetrieben wird [vergl. Joycux-Laffuie 24)]. Kleinere Anthropoden werden durch den Stich fast augenblicklich getödtet.

Wirkung

b) Die Wirkung des Skorpionstiches auf Menschen wird skorpien- ausserordentlich verschieden geschildert und hängt jedenfalls in erster stiches auf Linie von der Spezies ab, um die es sich handelt; ausserdem aber auch von der relativen Menge des in die Wunde ergossenen Giftes, von der anatomischen Lage des Stiches, vom Alter des verletzten Individuums, von der Jahreszeit\*) u. s. w.

Nach den Angaben von Jousset de Bellelsme 13) werden z. B. die südfranzösischen Bauern sehr häufig von dem in ganz Südeuropa verbreiteten Scorpio europacus verletzt. Der Stich dieser Spezies, deren Länge kaum mehr als 3-31/2 cm [Joyeux-Laffuic 24]] beträgt, scheint ausser heftigen Lokalerscheinungen (lebhafter Schmerz, Rötung und Schwellung) keine weiteren Folgen zu haben und niemals gefährlich zu werden. Im Laufe von 2-3 Tagen verschwinden gewöhnlich die örtlichen Symptome. In der Hausmitteltherapie des Skorpionsstiches spielt ein altehrwürdiges homöopathisches Mittel, das "Skorpionenöl" eine grosse

<sup>\*)</sup> Der Volksmeinung zufolge sind Skorpionenbisse im Sommer am gefährlichsten. Einige von Sanarelli 12) in dieser Richtung angestellte Versuche deuten darauf hin, dass diese Meinung nicht ganz ohne positiven Untergrund sei.

Rolle; d. h. gewöhnliches Olivenöl, in dem einige Skorpione aufbewahrt worden sind. Weit weniger harmlos ist der in Südeuropa einheimische, glücklicherweise viel seltenere Scorpio occitanus. Der Stich dieses Tieres, das eine Länge von  $8-8^{1}/_{2}$  cm erreicht, erzeugt Schmerzen von furchtbarer Heftigkeit, eine phlegmonöse Schwellung der ganzen Extremität und überdies Allgemeinerscheinungen, wie Erbrechen, Ohnmachtsanfälle, Muskelzittern, zuweilen auch Krämpfe u. s. w. Die Patienten brauchen meist geraume Zeit, um sich völlig zu erholen. Achnliches berichtet Vinson<sup>4</sup>) über den Stich einer auf der Insel Réunion ein-

heimischen Skorpionenart.

In der medizinischen Litteratur findet sich eine Anzahl von Fällen, wo der Stich eines Skorpions den Tod des Verletzten zur Folge hatte. Diese Beobachtungen beziehen sich aber durchwegs auf die grössen, in heissen aussereuropäischen Gegenden einheimischen Arten, wie Scorpio afer, der eine Länge von 16-17 cm erreicht, Buthus superbus, Androctonus funestus und andere. So berichtete unter anderen Guyon 6, 12) als Oberchirurg der afrikanischen Armee über 6 Fälle, wo der Tod infolge von Skorpionstich eintrat, und zwar stets innerhalb von 12 Stunden, in einem Falle fast augenblicklich. Dalange 11) beobachtete in Tunis 3 Kinder, die von Androctonus funestus bezw. occitanus gestochen worden waren. In 2 Fällen trat der Tod innerhalb 6 Stunden ein; in einem Falle erfolgte Heilung. Nach Cavaroz 9) sind in Durango in Mexico Skorpione sehr gefährlicher Art ganz ausserordentlich häufig. Die Regierung hat einen Preis auf sie gesetzt; infolgedessen sollen in einem einzigen Sommer 80-100 000 Stück gefangen worden sein. gesichts dieser Zahlen erscheint die Angabe, dass in der dortigen Gegend jährlich etwa 200 Individuen an Skorpionstich zu Grunde gehen, nicht ganz unglaubhaft. Es scheint sich meist um Kinder zu handeln, die bei Nacht auf den Skorpionenfang ausgehen. Cavaroz selbst hatte Gelegenheit, 3 Fälle mit tödlichem Ausgange zu beobachten; 2 davon betrafen Erwachsene. Im Vordergrunde des Krankheitsbildes standen neben äusserst schweren lokalen Erscheinungen am Orte der Verletzung heftige Krämpfe, ähnlich denjenigen, welche dem Bilde einer Strychninvergiftung sein charakteristisches Gepräge geben, derart, dass der Autor geradezu auf die Idee verfiel, das Strychnin sei vielleicht der wirksame Bestandteil des Skorpiongiftes. Zuerst stellte sich Trismus ein, dann schmerzhafte Steifheit des Halses, die sich bald auf die Thoraxmuskulatur erstreckte. Schliesslich kam es zu allgemeinen tetanischen Krämpfen, die den Tod, anscheinend durch Respirationsstillstand, herbeiführten. Bezugnehmend auf diese und ähnliche Beobachtungen berichtet dagegen *Thompson* <sup>27</sup>) über 13 in Yucatan beobachtete Fälle, von denen nur 2 von ernsteren Folgen begleitet waren; und auch hier handelte es sich nur um lähmungsartige Zustände, die im Verlaufe einiger Stunden vorübergingen.

c) Die bei Menschen infolge von Skorpionstichen auftretenden Tierversuche schweren Erscheinungen hatten bereits einige Gelchrte des 18. Jahr- Autoren hunderts [Maupertius 1), Redi 2) u. a.] veranlasst, die Wirkung des Skorpiongiftes auf Tiere zu studieren. Versuche dieser Art wurden später in grosser Zahl angestellt, wobei man die Versuchstiere entweder direkt von den Skorpionen stechen liess, oder aber das Gift der letzteren der Drüse entnahm und sodann einimpfte. So sah Redi Tauben, einen

Kapaunen und ein Meerschweinchen innerhalb weniger Stunden an den Folgen eines Skorpionstiches zu Grunde gehen. *Leynadier* u. *Clausel*<sup>3</sup>) beobachteten in Tunis, dass ein Hund durch den Stich eines sehr grossen Skorpion innerhalb 7 Sekunden getötet wurde u. s. w.

Guyon<sup>8</sup>) stellte auf den Antillen mit Scorpio piceus und obscurus, ferner in Nordafrika mit Androctonus occitanus und funestus, sowie mit Buthus palmatus eine grosse Reihe systematischer Tierversuche an.

Er beobachtete infolge von Skorpionstichen bei Tieren heftige Schmerzensäusserungen, hochgradige lokale Schwellung und Bildung von Blutextravasaten im intermuskulären und subkutanen Bindegewebe, ferner Erbrechen und Durchfall, Prostration, Dyspnoë mit Expektoration blutigen Schaumes; reichliche Diurese, zuweilen auch Ausscheidung bluthaltigen Harnes; ferner fibrilläre Muskelzuckungen und tetanische Krämpfe.

Wirkung des Giftes auf das Nervensystem Eine Analyse der Giftwirkung, von den Gesichtspunkten der modernen Toxikologie ausgehend, haben namentlich Bert<sup>7, 36</sup>), Jousset de Bellesme<sup>13</sup>), Valentin<sup>15</sup>), Joyeux-Laffuie<sup>24</sup>), Sanarelli<sup>32</sup>), Calmette<sup>34</sup>) und Physalix u. Varigny<sup>35</sup>) versucht.

Paul Bert<sup>7</sup>) wies bereits im Jahre 1865 darauf hin, dass das Gift der Skorpione ein Nervengift sei, welches, ähnlich wie das Strychnin, die Centren des Rückenmarkes reizt, gleichzeitig aber die

peripheren Nervenendigungen curareartig lähmt.

Valentin 15) beobachtete bei Fröschen als Folge eines Stiches von Scorpio occitanus zunächst eine hochgradige Steigerung der Reflexerregbarkeit; die Berührung einer beliebigen Hautstelle, ja sogar eine kleine Erschütterung der Unterlage genügte, um einen heftigen, aber rasch vorübergehenden tetanischen Streckkrampf hervorzurufen. Auffallend war der Umstand, dass jeder Muskelbewegung ein flimmerndes Zucken des ganzen Muskels unmittelbar nachfolgte. Die anfänglich gesteigerte Reflexerregbarkeit verschwand dann allmählich ganz und gar und machte einem von hinten nach vorne fortschreitenden Lähmungszustande Platz. Von einer curareartigen Lähmung der peripheren Nervenendigungen bemerkte Valentin nichts; er hebt vielmehr umgekehrt hervor, dass zu einer Zeit, wo das Tier bereits wie tot daliegt, die motorischen Nerven noch ganz normal auf elektrische und mechanische Reize reagieren.

Auch nach Joyeux-Laffuie 24) kann man im Vergiftungsbilde zwei Phasen wohl unterscheiden, nämlich ein Stadium der Excitation und eine Periode der Lähmungen. Das Excitationsstadium ist charakterisiert durch heftige strychninartige Krämpfe, die sehr leicht durch sensible Reize, z. B. eine Erschütterung des Tisches, ausgelöst werden. Bei den Krämpfen scheint das Gehirn in höherem Masse beteiligt zn sein, als das Rückenmark; denn bei Fröschen, denen das verlängerte Mark durchtrennt worden war, blieben die Krämpfe entweder ganz aus, oder sie waren nur schwach. Das Excitationsstadium ist von um so kürzerer Dauer, je grösser die Giftdosis war, und geht dann in das Stadium der Lähmungen über, das schliesslich, falls nicht Erholung erfolgt, zum Tode durch Asphyxie führt, indem die Atmungsmuskulatur ihre Thätigkeit einstellt. Es handelt sich nach Joyeux-Laffuie (im Gegensatz zu den Angaben Valentin's) um eine eurareartige Lähmung der Nervenendigungen. Die Muskeln bleiben bei direkter Reizung erregbar; die Reizung des Nervus ischiadieus hat aber keinen Effekt.

Wirkung

Wurde aber die ganze Extremität, mit Ausnahme des herauspräparierten Ischiadicus vor der Einverleibung des Giftes durch eine Ligatur abgeschnürt, derart, dass dieses zwar die nervösen Centren im Rückenmark, nicht aber die peripheren Nervenendigungen erreichen konnte, so behielt die Nervenreizung ihre Wirkung. Das Froschherz schlägt bemerkenswerterweise noch stundenlang weiter, nachdem alle willkürlichen Muskeln längst völlig gelähmt sind\*).

Während den genannten Forschern zufolge das Skorpiongift als ein Nervengift aufgefasst werden muss, glaubte Jousset de Bellesme 13) es mit einem Blutgift zu thun zu haben. Seine Versuche beziehen sich auf die durch ihre Pigmentarmut ausgezeichnete Froschart Lilla viridis. Nach Applikation des Skorpionstiches nimmt die Haut der verletzten Extremität eine rotviolette Färbung an, die sich allmählich immer weiter auch über den Rumpf verbreitet; es handelt sich um eine kapilläre Injektion, während die grösseren oberflächlichen Gefässe von geronnenem Blut erfüllt scheinen. Auf der Zunge und der Schwimmhaut zeigen sich punktförmige Blutextravasate. Es entwickelt sich eine Starre der Muskeln, die durch Respirationsstillstand zum Tode führt. Durch direkte Beobachtung des Blutes in der Schwimmhaut des lebenden Frosches, sowie von Blutstropfen auf dem Objektträger unter Zusatz des Giftes wurde der genannte Autor veranlasst, eine unmittelbare Veränderung der roten Blutkörperchen unter Einwirkung des Giftes anzunehmen. Die Erythrocyten verlieren angeblich ihre normale Gestalt und Konsistenz: sie werden klebrig, bleiben aneinander haften und verwandeln sich schliesslich zu einer formlosen, viscösen, die Gefässe verstopfenden Masse.

Joyeux-Laffuie 24) hält die Auffassung von Jousset de Bellesme, derzufolge das Skorpiongift den Blutgiften zuzuzählen wäre, für durchaus Er meint, die Blutkörperchen würden natürlicherweise verändert, wenn man das konzentrierte saure Gift mit denselben in direkte Berührung bringt. Sobald man aber das Gift vorher mit ein wenig Blutserum verdünnt hat, sollen die Erythrocyten ganz unverändert bleiben. Auch vermochte Joyeux-Laffuie im Blute schwer vergifteter Tiere niemals eine Veränderung roter Blutkörperchen nachzuweisen; es wäre denn, das manche derselben eine mehr spindelförmige Gestalt angenommen hätten.

Sanarelli 32) konnte aber die Beobachtungen Jousset de Bellesme's im ganzen bestätigen. Sowohl die Untersuchung des Blutes extra corpus als auch die Beobachtung des kreisenden Blutes am Mesenterium des lebenden Frosches ergab, dass die kernlosen Erythrocyten von Säugetieren allerdings durch das Gift keine sichtliche Veränderung erfahren, dass hingegen die kernhaltigen roten Blutkörperchen von Amphibien, Fischen und Vögeln unter Austritt des Hämoglobins ins Serum und unter Zerfall des Protoplasmas zerstört werden.

d) Das Skorpiongift entfaltet seine Wirksamkeit bereits in so Wirksamkeit kleinen Mengen, dass es den stärksten überhaupt bekannten Giften Giftes zugezählt und etwa dem Cobragifte an die Seite gestellt werden kann.

<sup>\*)</sup> Kürzlich veröffentlichte Launay (Compt. rend. Soc. Biol., 53, 1901, p. 91-93) Beobachtungen über Nephritis bei Tieren nach Intoxikation mit dem Gifte von Buthus occitanus.

Nach Bert 26) tötet die Hälfte des Giftblaseninhaltes eines kleinen Skorpions ein Meerschweinchen im Laufe einer halben Stunde; ein 10 Kilo schwerer Hund, von 6 mittelgrossen Skorpionen gestochen, starb nach 11/2 Stunden. Nach Calmette 84) tötet das Gift von Scorpio afer weisse Mäuse in Dosen von 0,05 Milligramm unter ähnlichen Erscheinungen, wie das Schlangengift; die letale Dosis für Kaninchen soll

0,5 Milligramm betragen.

Um eine exaktere Dosierung zu ermöglichen, verfuhren Phisalix und Varigny 35) zur Gewinnung \*) des Giftes in folgender Weise: Sie fixierten den Skorpion und reizten die Giftdrüse mit Hilfe eines Dubois-Reymond'schen Schlittenapparates, indem sie die Elektroden an die dorsale und ventrale Scite der Stachelbasis aufsetzten. Sogleich trat an der Spitze ein zäher, fadenziehender Tropfen auf. Dieser wurde in ein kleines Uhrglas gebracht und nach einer Pause die Reizung wiederholt. Es gelang in dieser Weise leicht, von einem Tiere 7-8 Tropfen der Giftflüssigkeit zu erhalten. Sodann wurde der Skorpion seiner Fesseln entledigt; nach 15-20 Tagen konnte er dann von neuem "gemolken" werden.

Das Gift wurde auf dem Uhrgläschen gewogen, dann im Vacuum getrocknet und wieder gewogen. Ein Skorpion lieferte 4-8 Milligramm Giftflüssigkeit mit einem Trockengehalt von 1-3 Milligramm: zum Zwecke der Versuche wurde 1 Milligramm des trockenen Giftes in 5 ccm glycerinhaltigen Wassers gelöst. Es zeigte sich, dass <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Milligramm der trockenen Substanz genügt \*\*), um ein Meerschweinchen zu töten. Die Wirksamkeit erscheint um so grösser, wenn man überlegt, dass die eigentlich wirksame Substanz sicherlich nur einen Bruchteil des Trockenrückstandes ausmacht. Es scheint, dass der bei der ersten Reizung austretende Tropfen mehr von dem Toxin enthält, als die späteren.

Empfindlichkeit

Nach Joycux - Laffuic's 24) Angaben ist die Empfindlichkeit ververschiede, schiedener Tiere gegen das Gift ausserordentlich wechselnd. Infusorien ner Tiere scheinen absolut unempfindlich zu sein und selbst von einer konzentrierten Lösung des Giftes nicht geschädigt zu werden. Eine Schnecke, Arion rufus, wurde von einer grossen Dosis getötet. Ein Octopus erwies sich dagegen selbst grossen intravenös eingeführten Giftmengen gegenüber widerstandsfähig und konnte in einer, allerdings sehr verdünnten, Giftlösung am Leben erhalten werden. Articulaten, wie Fliegen, Spinnen und selbst grössere Krabben sind gegen das Gift ganz ausserordentlich empfindlich; der Inhalt einer einzigen Giftblase genügt, um 100 Exemplare von Platycarcinus pagurus zu töten. Frösche sind relativ widerstandsfähig, ebenso auch Fische, während für Vögel wiederum bereits sehr geringe Giftmengen tödlich sind.

Nach Jousset de Bellesme 13) wäre übrigens die Wirkung des Giftes nicht nur von der einverleibten Gesamtmenge, sondern auch von der Konzentration desselben in hohem Grade abhängig. So sollen 3 Milligramm

\*\*) Bei den Manipulationen mit dem trockenen Gifte beobachteten die genannten Autoren sowohl an sich selber, als an manchen ihrer Versuchstiere ein ausserordentlich heftiges und lange andauerndes krampfhaftes Niesen.

<sup>\*)</sup> Jousset de Bellesme 13) ging zur Gewinnung des Giftes derart vor, dass er den Skorpion mit Ligaturen auf einem grobmaschigen Drahtnetze fixierte, jeden Tag reizte und die aus dem Stachel austretenden Gifttropfen sammelte.

des Giftes, in einigen Tropfen Wasser gelöst und einem Frosche unter die Haut injiziert, keine Vergiftungserscheinungen hervorrufen, während eine weit geringere Menge, in konzentrierter Form beigebracht, genügt, um die Tiere zu töten.

Letzterer Umstand wird auch zur Erklärung der Thatsache heran-Einführung gezogen, dass das Skorpiongift, per os eingeführt, nicht schädlich des wirken soll. Schon *Plutarch* erzählt, es gebe Menschen, die imstande per os. seien, ohne Schaden Skorpione zu essen. Charas stellte im Anfange des 18. Jahrhunderts die Unschädlichkeit des auf dem Wege des Verdauungstraktes eingeführten Giftes fest. Blanchard 5) gab einem Hunde zwei ganze herauspräparierte Giftdrüsen in Fleisch eingewickelt zu fressen,

ohne irgend eine schädliche Wirkung zu bemerken.

Dagegen berichtet Filippi 33) über einen Fall, wo Oel, in dem zwei Skorpione lange Zeit gelegen hatten, in selbstmörderischer Absicht getrunken worden war. Es stellten sich heftige Magenschmerzen, Speichelfluss, klonische Muskelzuckungen und Delirien ein und erst nach geraumer Zeit erfolgte Genesung. Ob es sich dabei aber wirklich um eine Intoxikation durch Skorpiongift, oder aber einfach um eine Ptomainvergiftung infolge Aufnahme giftiger tierischer Zersetzungsprodukte gehandelt habe, muss dahingestellt bleiben.

Das Skorpiongift wird durch Wasserstoffsuperoxyd [Bert und Regnard 22)] durch Ammoniak [Bert 26)], sowie auch durch Calciumhypochlorit und durch Kalkwasser [Calmette 34)] unwirksam gemacht.

e) Die Aehnlichheit in den Wirkungen des Skorpiongistes und sierungsdes Schlangengistes veranlasste Calmette 34), zu versuchen, ob nicht versuche vielleicht gegen die Wirkung des letzteren immunisierte Tiere auch über eine gewisse Immunität dem ersteren gegenüber verfügen. Er vermochte auch thatsächlich zu konstatieren, dass 1 Milligramm Skorpiongift, mit einigen Kubikcentimetern vom Serum eines gegen Cobragift immunisierten Kaninchens gemischt, von einem Meerschweinehen vertragen wird, während im allgemeinen ½ Milligramm vollauf genügt, um ein solches Tier zu töten. Zwei Meerschweinehen, die gegen die 15 fache tödliche Dosis des Giftes der französischen Viper immunisiert waren, vertrugen die Impfung mit 1—2 Milligramm Skorpiongift ohne Schaden. Eine Fortsetzung von Versuchen ähnlicher Art wäre jedenfalls von grossem Interesse.

f) Eine Grage von allgemein-biologischer Wichtigkeit ist die, ob der Skorpion gegen sein eigenes Gift immun ist; dieselbe steht in engem Zusammenhange mit einer anderen Frage, die bereits im Altertum lebhaft erörtert worden ist: dem angeblichen Selbstmord der Skorpione.

Bei mehreren Schriftstellern des Altertums findet sich die Er-selbstmord zählung, dass ein Skorpion, der ringsum von einem Kreise glühender skorpione Kohlen umgeben wird, zuerst wild umherrennt, dann aber, wenn er sich von der Unmöglichkeit des Entkommens ausreichend überzeugt hat, kurz entschlossen durch einen Stich in seinen Kopf seiner Qual ein Ende macht.

Die Naturforscher der Neuzeit hielten begreiflicherweise diese unwahrscheinlich klingende Erzählung zunächst für eines der unzähligen Märchen, mit denen die Schriftsteller des Altertums und des Mittelalters ihre naturhistorischen Schriften bekanntlich zu spieken wussten und würdigten sie lange Zeit keiner Nachprüfung. Später tauchte aber diese Erzählung wieder unter den Beobachtungen ernster Forscher auf und wurde Gegenstand lebhafter Erörterungen, da man darin einerseits den Beweis eines hoch entwickelten Seelenlebens bei einem niederen Tiere schen wollte und da andererseits manche Anhänger der Evolutionstheorie die Existenz eines das Individuum und die Gattung in so hohem Grade schädigenden Instinktes leugnen zu müssen glaubten. Ueberblickt man die wesentlichsten über diesen Gegenstand vorliegenden Beobachtungen, so ergiebt sich folgendes:

Blanchard<sup>5</sup>) teilt mit, der Stich der Skorpione sei für diese selbst tödlich. Setzt man mehrere Individuen in dieselbe Schachtel, so fangen sie bald miteinander zu kämpfen an. Sie können, dank ihrer Panzerung, lange Zeit herumstechen, ohne einander zu schädigen. Sobald aber ein Stachel in den Zwischenraum zwischen 2 Ringen eindringt, ist das Tier verloren. Ferner stellte P. Bert<sup>26</sup>) fest, dass ein mit dem Gifte eines anderen Individuums der gleichen Art geimpfter

Skorpion innerhalb einiger Stunden zu Grunde ging.

Bidie 14) setzte einen Skorpion den mit Hülfe eines Brennglases gesammelten Sonnenstrahlen aus. Das Tier lief wild umher; plötzlich schlug es seinen Hinterleib in die Höhe und stiess den Stachel in

seinen eigenen Rücken; 1/2 Minute später war es tot.

Thomsen 16) berichtete, dass sich in den Bädern von Lucca in Italien in manchen Häusern viele Skorpione fanden. Die Bewohner töteten sie meist in der Weise, dass sie ein Glas über das Tier stülpten und später, wenn es finster geworden war, ein Kerzenlicht in die Nähe brachten. Der Skorpion rannte einige Minuten umher, wurde dann ruhig und stiess plötzlich den Stachel kräftig in die Mitte seines Kopfes, worauf er nach einigen Sekunden tod war. Der Versuch soll sehr oft wiederholt worden sein.

Gillmann <sup>19</sup>) bestätigte die Beobachtung, dass ein von glühenden Kohlen umgebener Skorpion Selbstmord begehe und verwahrte sich gegen die Einwände von *Hutchinson* <sup>17, 20</sup>), der dergleichen a priori für unmöglich erklärte und der Meinung war, der Skorpion werde durch die von den Kohlen ausstrahlende Hitze getötet.

Ray-Lankester<sup>21</sup>) setzte einen grossen Skorpion (Androctonus funestus) Chloroformdämpfen aus. Der Skorpion fing an, in der Richtung gegen seinen Kopf hinzustechen und schliesslich traf der Stachel den Kopf, allerdings ohne einzudringen. Immerhin, meint der genannte Forscher, es könne leicht geschehen, dass ein Skorpion sich selbst tötet.

Morgan<sup>23, 30</sup>) stellte fest, dass eine dem Skorpion künstlich mit seinem eigenen Stachel beigebrachte Verletzung einen vorübergehenden lähmungsartigen Zustand hervorruft; es gelang ihm aber nicht, das Tier durch Quälereien aller Art zum Selbstmord zu veranlassen. De Varigny<sup>15</sup>) stellte den Kohlenversuch mit 15 Exemplaren an, jedoch stets mit negativem Erfolge; er hält es aber immerhin für möglich, dass der Skorpion, der nach dem vermeintlichen Gegner sticht, sich selbst, allerdings unfreiwillig, verletzt.

Bournc<sup>29, 31</sup>) fand, dass es nicht möglich sei, einen der in Madras einheimischen Skorpione durch sein eigenes Gift oder das eines anderen Exemplares zu töten, während der Stich für seine nahen Verwandten,

wie Telyphonus, sowie auch für Krabben, Spinnen und Insekten verderblich ist. Dass aber ein in eine peinliche Lage versetzter Skorpion unter Umständen sich selbst verletzt, vermochte auch Bourne zu bestätigen. Der Grad der Immunität des Skorpions gegen sein eigenes Gift scheint eben je nach der Species verschieden zu sein. Um einen Buthus australis (aus Nordafrika) mit seinem eigenen Gifte zu töten, braucht es, nach Phisalix und Varigny 35), 1/4-1/2 mg des trockenen Giftes; berücksichtigt man das geringe Körpergewicht des Tieres, so ist das immerhin eine im Verhältnis  $100-200\,\mathrm{mal}$  grössere Dosis, als

zur Tötung eines Meerschweinchens erforderlich ist.

Schliesslich sei hier eine Beobachtung mitgeteilt, die Baer 28) in Manilla wiederholt auszuführen Gelegenheit hatte: Wird ein Skorpion mit Spinnweben bedeckt, so bemüht er sich heftig, dieselben abzustreifen. Zuerst sticht er nach allen Seiten hin, schliesslich aber, wenn sein Zorn sich gesteigert hat, sticht er anstatt ins Leere, gegen seinen eigenen Körper und stirbt dann innerhalb weniger Sekunden. Der Autor meint dazu: "Quant à admettre que le suicide du Scorpion soit volontaire, comme le supposent certains auteurs, c'est aller peut être un peu loin et il est plus rationnel de croire, qu'une forte douleur ou le paroxysme de la colère puissent provoquer une telle contraction de la partie caudiforme de l'abdomen, que les coups destinés à l'agresseur finissent par atteindre leur auteur lui même, tout à fait contre son gré."

Bei nüchterner Betrachtung der vorliegenden Beobachtungen wird man also zum Ergebnisse gelangen, dass der Skorpion zwar gegen sein eigenes Gift eine (je nach der Species variierende) Immunität\*) besitzt, dass diese aber nur relativ und keineswegs absolut ist; es kann daher leicht geschehen, dass ein wild herumstechender Skorpion, der ja seiner Organisation nach gewohnt ist, bei seinem Kopfe dicht vorbeizustechen, die Richtung verfehlt und sich so tödlich verletzt. Von einer selbstmörderischen Absicht und von Seelenvorgängen, die aus unstatthaften Analogien mit Affekten der menschlichen Psyche herauskonstruiert sind, ist da natürlich ebensowenig die Rede, wie von einem der Erhaltung

der Gattung konträren Instinkt.

# 2. Spinnen.

Die Spinnen werden mit Recht den Gifttieren zugezählt, wenn-Giftapparat gleich nur einige wenige derselben den Menschen durch ihren Biss ernstlich zu schädigen vermögen. Der Giftapparat der Spinnen besteht meist aus zwei länglichen Blindsäcken, die entweder vollständig im Thorax liegen, oder etwas in die Kiefer hineinragen; die grossen Kieferfühler sind mit einem kräftigen klauenförmigen Endgliede versehen. Jede Giftdrüse verengert sich an ihrem vorderen Ende zu einem Ausführungsgange, der die hohle Kralle durchsetzt und etwas unterhalb der Spitze derselben mit einer länglichen Spalte nach aussen mündet. Das giftige Sekret fliesst im Augenblicke des Bisses in die Wunde ein und bewirkt bei kleinen Tieren fast momentan den Tod [vergl. Horn 56].

<sup>\*)</sup> Für die Frage der Immunität ist die Feststellung von Phisalix u. Varigny 35) von Interesse, dass auch das Blut der Skorpione das Gift enthält. Bei einigen Meerschweinchen wurde nach Einimpfung desselben heftiges Niesen, Hypersekretion der Thränendrüse und Atemnot, kurz das Bild einer leichten Vergiftung beobachtet.

Lathrodectes

a) Lathrodectes (Theridium). Die Spinnen der Gattung Lathrodectes, insbesondere die in Südeuropa einheimische Malmignatte (Latredecimguttatus) sind von altersher wegen ihrer Giftigkeit berüchtigt und können in Gegenden, wo sie in grossen Mengen auftreten, zu einer schweren Landplage werden. So erzählt Motchoulsky (1), dass diese Spinnen zeitweise an der unteren Wolga in solchem Ueberflusse vorkommen, dass alle Weideplätze davon wimmeln und das Vieh häufig gebissen wird. Die durch den Schmerz rasend gemachten Tiere jagen nach allen Richtungen auseinander und gehen zugrunde. Die Spinne wird so gefürchtet, dass die Kalmücken und Kirgisen, sobald sie sich häufig zeigt, ihre Wohnsitze verlassen und andere Gegenden aufsuchen. Es wird angegeben, dass die in Südrussland nomadisierenden Völkerschaften in den Jahren 1838—1839 durch diese Spinne 70000 Stück Rinder eingebüsst haben. Szezesnowicz behauptet, dass der Biss der Malmignatte bei 12% der verletzten Rinder den Tod zur Folge habe.

Die Wirkung des Malmignattebisses auf den Menschen wird in ziemlich verschiedenartiger Weise geschildert\*). Als wesentliche Symptome werden angeführt: brennender Schmerz, der jedoch meist nicht an der Bissstelle, sondern an den Gelenken lokalisiert ist und längst den Nervenstämmen ausstrahlt; zuweilen Schwellung des ganzen Gliedes; Lymphangitis und Lymphadenitis (meist aber erscheint die Bissstelle selbst kaum geschwollen und gerötet); ferner Erbrechen, Angst, Beklemmung, Ohnmachtsanfälle, heftige, gegen das Rückenmark hin ausstrahlende Kopfschmerzen, Parästhesien, Paresen, zuweilen auch Krämpfe, oft Blasentenesmus. Die Besserung kündigt sich durch Ausbruch warmen Schweisses an. Die lokalen Erscheinungen gehen meist im Laufe einiger Tage zurück; zuweilen kommt es zur Abscessbildung. Die völlige Rekonvaleseenz erfolgt zuweilen nur langsam, wobei noch für längere Zeit Mattigkeit und Gefühl von Abgeschlagenheit zurückbleibt [Marmocchi<sup>20</sup>), Raikem <sup>39</sup>), Koeppen <sup>53</sup>) u. a.]. Meist erfolgt aber innerhalb 3 Tagen Besserung, nach etwa 5 Tagen Genesung [Kobert <sup>78</sup>)].

Die Vergiftung scheint bei Menschen sehr selten zum Tode zu führen. Marmocchi 36) beobachtete 30 Fälle; davon endigte kein einziger tödlich. Toti 31 berichtet über drei Todesfälle nach Malmignattebiss\*); der eine Fall betraf ein Kind, das am Tage nach der Verletzung unter Krämpfen starb; in den beiden anderen Fällen handelte es sich um Individuen, die am Halse gebissen worden waren und wo die lokale Schwellung den Tod durch Asphyxie herbeigeführt haben dürfte. Nach Vinson 45) soll der Biss einer auf Madagaskar verbreiteten Lathrodeetes-Art (L. Menacodi) für Menschen und Tiere tödlich sein. Puga-Borre 58) beobachtete nach Verletzungen durch eine sehr berüchtigte, in Chile einheimische Art (Lathrodeetes formidabilis), beim Menschen keinen Todesfall, wohl aber langdauerndes Siechtum mit geistiger und körperlicher Schwäche. Im allgemeinen scheint der Biss der Spinnen, ebenso wie auch mancher anderen Gifttiere im Sommer von schwereren Folgen begleitet zu sein, als während der kalten Jahreszeit [Raikem 59),

\*\*) Die von Toti gebrauchte Bezeichnung "Falangio" ist gänzlich unbegründet. seine Beobachtungen beziehen sich sicherlich auf Lathrodectes.

<sup>\*)</sup> Kobert <sup>18</sup>) schickte an zahlreiche Aerzte in Russland und Sibirien auf diesen Gegenstand bezügliche Fragebogen und teilt in seiner kürzlich erschienenen wertvollen Monographie die Ergebnisse seiner Nachforschungen eingehend mit.

Koeppen 53]. Die in Asien einheimischen Lathrodectesarten (Karakurten) scheinen viel gefährlicher zu sein als die europäischen\*).

Kobert 58, 73) prüfte die Wirkung des Malmignattegiftes bei zahlreichen Tieren (bei Ratten, Katzen, Hunden, Schafen, Ziegen, Igeln und Vögeln) und fand, dass es hinsichtlich der Stärke seiner Wirkung nur noch mit dem Schlangengift zu vergleichen sei und dass es noch in minimalen Dosen lähmend auf das Centralnervensystem und das Herz wirkt \*\*). Während aber das Schlangengift nur in der Giftdrüse selbst angetroffen wird, findet man das Malmignattegift im ganzen Körper verbreitet, auch in den Extremitäten und sogar in den unentwickelten Eiern. Kobert hält es für eine fermentartig wirksame Eiweisssubstanz, die, im Gegensatz zum Schlangengift, durch Kochen zerstört wird.

b) Kobert 78) untersuchte ausser der Malmignatte noch eine ganze Anzahl anderer in Dorpat einheimischer Spinnen und fand dieselben diadema Wirbeltieren gegenüber ganz ungiftig. Nur die Kreuzspinne (Epeira diadema) ist entschieden giftig; das Toxin scheint dem Malmignattegift ähnlich, jedoch schwächer zu sein; derart, dass es, bei Katzen und Ratten subkutan appliziert, ohne Effekt bleibt und nur bei direkter Injektion in den Blutstrom wirksam wird. Immerhin aber genügt angeblich das in einer einzigen weiblichen Kreuzspinne enthaltene Gift, um etwa 1000 halbwüchsige Katzen vergiften zu können. Auch bei dieser Spinnenart findet sich das Gift bereits in den Eiern. Im Vordergrunde des durch intravenöse Injektion bei Tieren hervorgerufenen Vergiftungsbildes stehen heftige Konvulsionen und Kollapserscheinungen.

Nach Untersuchungen, die H. Sachs 14) kürzlich im Ehrlich'schen Institut in Frankfurt ausgeführt hat, enthalten die Kreuzspinnenextrakte ein sehr kräftiges, jedoch in seiner Wirkungsstärke gegenüber verschiedenen Blutsorten ausserordentlich schwankendes Hämolysin. Während das Blut von Menschen, Kaninchen, Ochsen, Mäusen und Gänsen leicht der hämolytischen Wirkung unterliegt, bleibt diese beim Pferde-, Hunde-, Hammel- und Meerschweinchenblute aus. Ehrlich und Morgenstern haben den Satz aufgestellt, dass ganz allgemein nur solche Blutkörperchen Hämolysinen gegenüber empfindlich sind, welche sie zu binden vermögen. Es liess sich nun in Bezug auf das Kreuzspinnengift ("Arachnolysin") zeigen, dass das unempfindliche Hundeblut nicht imstande ist, Arachnolysin zu binden, während die Stromata der Erythrocyten aus empfindlichen Blutsorten das Hämolysin anscheinend chemisch zu binden vermögen. Kaninchen konnten gegen die hämolytische Wirkung des Kreuzspinnengiftes immunisiert werden.

Angesichts der nunmehr vorliegenden Beobachtungen über die ausserordentlich grosse Wirksamkeit des Kreuzspinnengiftes erscheint eine vielfach bezweifelte Angabe Ozanam's 42), derzufolge der Biss von Kreuzspinnen bei Menschen Mattigkeit, Kopfweh, Durchfälle u. dergl. zur

äussert Hundeblut gegenüber eine hämolytische Wirkung.

<sup>\*)</sup> Erst kürzlich hat wieder Bordas 12) durch Selbstversuche die relative Harmlosigkeit der in West-Europa häufigen Art Lathrodectes tredecinguttatus festgestellt, während es andererseits keinem Zweifel unterliegt, dass der Biss der asiatischen Karakurten sehr häufig Collaps und schwere Nervensymptome (Konvulsionen, Delirien, Paralysen) nach sich zieht. [Kobert 19]].

\*\*) Der Kochsalzextrakt aus Karakurten wirkt noch bei einer Verdünnung 1:100 000 auf das damit durchströmte isolierte Froschherz abtötend. Das Gitt

Folge haben könne, nicht mehr durchaus unglaubhaft. Kobert 78) warnt davor, Kindern das Anfassen von Spinnen zu gestatten.

Chiracanthium nutrix c) Unter den in Europa einheimischen Spinnen scheint auch Chiracanthium nutrix einen höheren Grad von Giftigkeit zu besitzen. Nach Grube<sup>51</sup>) und Bertkau<sup>60</sup>) bewirkt der Biss dieser Spinne eine empfindliche und ziemlich ausgebreitete Schwellung und ausstrahlende Schmerzen, eventuell auch leichte Allgemeinerscheinungen (Schüttelfrost): die Bissstelle kann in Eiterung übergehen.

Exotische Giftspinnen

d) In tropischen und subtropischen Ländern scheint die Zahl der giftigen Spinnenarten grösser zu sein. So fürchten z. B. die Südamerikaner den Biss der grossen Vogelspinne (Theraphosa avicularia). Die Verletzung scheint bei Menschen zuweilen heftige Entzündungen hervorzurufen; jedoch gehören allerlei Schreckensgeschichten, die von diesem Tiere handeln, grösstenteils in das Bereich der Fabel. Der Biss der riesigen Mygale javanensis scheint allerdings auch beim Menschen tödlich wirken zu können. Dass kleine Vögel von Vogelspinnen getötet werden können, haben Burmeister und Doleschall experimentell gezeigt [vergl. Kobert 78]].

Nach Angaben von Bartels 50) soll der Biss einer giftigen Spinne des Haussalandes (Nordafrika) die sogen. Tautaukrankheit zur Folge haben, wobei unter heftigem Jucken Bläschen mit wässerigem Inhalte auftreten, die nach dem Abheilen Narben hinterlassen. In Costarica soll die Araña picacaballo, eine Minierspinne, die in selbstgegrabenen Röhren lebt, sehr gefürchtet sein. In Neuseeland werden dem Biss der Catipospinnen sehr schwere Folgen zugeschrieben\*). Die Zahl dieser Beispiele liesse sich noch erheblich vermehren. (Vergl. auch Cremer, Schmidt's Jahrb., 215, p. 239.)

Die Tarantel e) Dagegen muss noch eine Giftspinne erwähnt werden, die eine kulturhistorische Bedeutung gewonnen hat: die in Süditalien einheimische altberühmte Tarantel (Lycosa Tarantula). Es wurde lange Zeit allgemein geglaubt, dass der Biss einer Tarantel einen Krampfzustand erzeugt, in welchem sich das betreffende Individuum zu einen Paroxysmus tanzender Bewegungen unwillkürlich hingerissen fühlt und der tödlich endet, wenn er nicht durch Musik geheilt wird [vergl. Orfila, Traité des poisons, II, p. 501; ferner Klenke 47)].

Thatsächlich beschränkt sich die Wirkung des Tarantelbisses, wie es scheint, auf eine lokale Entzündung ziemlich harmloser Art ohne Allgemeinerscheinungen. In den meisten Fällen, wo schwerere Erscheinungen beobachtet worden sind, dürfte eine Verwechselung der Tarantel mit der Malmignatte vorgelegen haben.

Kobert 73) sammelte die Angaben russischer Aerzte über die Giftigkeit der russischen Tarantel (Trochosa singoriensis). Dieselbe scheint recht gering zu sein. Dieser Autor bezog auch 100 lebende Exemplare aus der Krim; doch waren dieselben nicht dazu zu bekommen, Menschen oder Tiere zu beissen. Versuche ergaben, dass die Extrakte aus 6 russischen Taranteln eine Katze bei intravenöser Injektion nicht schädigen. Die italienische Tarantel ist jedenfalls noch kleiner und harmloser.

<sup>\*)</sup> Vergl. Linstow, Die Gifttiere. Berlin 1894, p. 123-125, auch Kobert \*\*3).

Die Erscheinungen der Tanzwut, des Tarantismus, gehören aber nicht etwa ins Bereich der Fabel, sondern wurden im Mittelalter thatsächlich und zwar in grösstem Umfange beobachtet; im Altertum dagegen war der Tarantismus eine unbekannte Sache. Hecker 38) bespricht die Gründe dieser Erscheinung, die allerdings eher in das Gebiet der Psychiatrie als in dasjenige der Physiologie gehört. Immerhin mögen die geistvollen Erörterungen, die Hecker's Geschichte der grossen Volkskrankheiten des Mittelalters entnommen sind, hier Platz finden:

"Alle Völker Europas, und Italien vielleicht noch mehr als die übrigen, wurden im Mittelalter von furchtbaren Seuchen heimgesucht, die so rasch aufeinanderfolgten, dass den erschöpften Völkern nur kurze Erholungen zuteil wurden. Alle diese Leiden, von denen die neueren Völker kaum noch eine Erinnerung übrig behalten haben, wurden durch den schwarzen Tod, der über Italien grenzenloses Elend verbreitete, zum Unglaublichen gesteigert. Die Gemüter gerieten überall in krankhafte Spannung, und wie bei geängstigten Menschen die Sinne reizbar werden, so dass geringe Ursachen sich zu grossen Schreckbildern gestalten und kleine Erschütterungen des Gemütes, die von Gesunden kaum beachtet werden, bei ihnen krankhafte Stürme veranlassen: so bei diesem ganzen von Natur so beweglichen und vom Schrecken des Todes hart bedrängten Der Biss einer giftigen Spinne oder vielmehr die krankhafte Furcht vor seinen Folgen, erregte jetzt, was es früher nicht vermochte, eine gewaltige Nervenkrankheit, die sich, wie in Deutschland der Veitstanz, durch Sympathie verbreitete, durch ihr Fortschreiten an Heftigkeit und durch ihre lange Dauer an Umfang gewann. So kam es, dass nach der Mitte des 14. Jahrhunderts die Furien des Tanzes ihre Geissel über die geängstigten Sterblichen schwangen und dass die Musik, für welche die Bewohner Italiens wahrscheinlich erst um diese Zeit Empfänglichkeit und Talent ausbildeten, die ekstatischen Anfälle der Kranken anregen und wiederum das magische Beschwörungsmittel ihrer Melancholie werden konnte."

f) Kehren wir nach dieser Abschweifung auf das Gebiet der Kulturgeschichte zur Physiologie zurück, so erübrigt noch eine Erörterung der Giftigkeit der Solpugen oder Solifugen (Walzenspinnen). Diese wurde, Solpugen entgegen der Volksmeinung, vielfach von den Gelehrten bezweifelt, da die Existenz von eigentlichen Giftdrüsen nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Cronebere 52) bezeichnet ein im Thorax zu beiden Seiten des Magens liegendes Drüsenpaar als Giftdrüsen, doch vermochte er die Art ihrer Ausmündung nicht sicherzustellen. Nach Bernard 61) soll das Gift aus Oeffnungen der Kiefer ausströmen, doch scheint diese Annahme nicht allgemeine Beistimmung gefunden zu haben; so spricht sich R. Hertwig\*) neuerdings dahin aus, die Solpugen seien nicht giftig, da die Kiefer keine Giftdrüse besitzen. Immerhin liegen so positive Angaben über Erkrankungsfälle infolge des Bisses von Solpugen vor, dass man die Annahme der Giftigkeit dieser Tiere nicht ganz von der Hand weisen kann. So citiert Koeppen 53) einen Ausspruch von S. G. Gmelin, demzufolge der Biss von Galeodes araneoides unter allen Umständen heftige Entzündungen erregt; auch sollen russische Aerzte mehrfach über tödliche Vergiftungen bei Menschen berichtet haben. Dufour 44)

\*) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, 5. Aufl., 1900, p. 445.

teilt einen Vergiftungsfall durch Galeodes barbarus mit: Ein Biss am Beine verursachte eine sehr sehmerzhafte, harte Schwelluung der ganzen Extremität und heftiges Erbrechen; die Allgemeinerscheinungen gingen bald vorüber, doch blieb das Bein 17 Tage lang gebrauchsunfähig. Solifugen des Massailandes sollen, nach Fischer's Berichten, durch ihren Biss Schafe und Ziegen töten [Karsch 55)]. Kobert 73, der viel Material über diese Frage gesammelt hat, gelangt zu der Schlussfolgerung, dass der Biss einer Walzenspinne kaum ernstere Folgen habe als ein Bienenstich.

Milben

g) Anhangsweise möge eine Bemerkung über giftige Milben (Acarinen) hier Platz finden. Die milbenartigen Zecken der Gattung Argas, insbesondere die persische Giftwanze (Argas persicus) soll durch ihren Biss schmerzhafte Entzündungen hervorzurufen zuweilen die Einwohnerschaft ganzer Dörfer vertreiben. Méguin 69 berichtet über eine auf der Insel Mauritius einheimische Milbe (Holothyrus coccinella), die es in manchen Gegenden unmöglich macht, Gänse oder Enten zu halten, da der Rachen der Tiere infolge des Bisses der Milben so anschwillt, das Erstickungsgefahr eintritt.

## 3. Myriopoden.

Die Giftdrüsen

- a) Die der Ordnung der Chilopoden angehörigen Myriopoden gelten für gefährliche Räuber und nähren sich durchwegs von Tieren, die sie durch ihren giftigen Biss getötet haben. Als Waffen dienen ihnen nicht die Mandibeln, sondern die gewaltigen, mit einer scharfen Endklaue versehenen Kieferfüsse.
- O. Dubosq 80, 82, 83) beschreibt in sehr ausführlicher Weise die anatomischen und histologischen Verhältnisse der Giftdrüse. Dieselbe ist z. B. bei Scolopendra eine fast cylindrische, bläulich-weisse Drüse mit hohen cylindrischen Sekretionszellen. Sie verschmälert sich nach vorn und geht in einen Ausführungsgang über. Das ganze Organ ist innerhalb der Zangen gelegen, an deren Spitze der Ausführungsgang mit einer kleinen Oeffnung ausmündet.

Spinnen und Käfer sind gegen den Myriopodenbiss sehr empfindlich. Skorpione scheinen für das Gift wenig und die Myriopoden

selbst kaum empfänglich zu sein.

Beim Menschen veranlasst der Biss einheimischer Scolopendren im Winter meist nur das Auftreten einer kleinen Quaddel. Im Frühling dagegen und im Sommer, wenn sich die Tiere auf der Höhe ihrer Thätigkeit befinden, bewirkt der Biss oft Entzündungen von erysipelartigem Charakter, die tagelang fortschreiten können, derart, dass nach Verletzung eines Fingers die Schwellung sich über die ganze Hand und einen Teil des Vorderarmes verbreitet. Doch werden Allgemeinerscheinungen kaum beobachtet [Dubosq 83)]. Dagegen wird behauptet, dass grosse tropische Arten (eine in Indien lebende Art soll zwei Fuss lang werden) durch ihren Biss Menschen töten können\*). Jourdain 86 stellt dies in Abrede, berichtet aber, dass Mäuse und Murmeltiere nach Scolopendrabissen unter Lähmungserscheinungen schnell zu Grunde

<sup>\*)</sup> Vergl. Linstow, Die Gifttiere, p. 111.

gehen. Der Annahme Karlinsky's 78), derzufolge das Gift mit Ameisensäure identisch sein soll, wird man sich wohl schwerlich anschliessen können.

b) Die Myriopoden verfügen aber noch über eine andere Kategorie chemischer Schutzeinrichtungen. Bei Repräsentanten der Ordnung der Chilognathen finden sich nämlich zu beiden Seiten des Rückens die Ausmündungsöffnungen von Hautdrüsen, die einen stark riechenden oder ätzenden Saft entleeren. Diese Poren, die früher säufig mit Stigmen verwechselt wurden, werden passenderweise, mit Rücksicht auf ihre physiologische Bedeutung, als Foramina repugnatoria bezeichnet (vergl. M. Weber 76).

Die Hautdrüsensekrete der Myriopoden scheinen nun, was ihre chemische Zusammensetzung betrifft, sehr heterogener Natur zu sein und Substanzen zu enthalten, die man sonst im tierischen Organismus nicht

anzutreffen gewohnt ist.

So berichtet Guldensteeden-Egeling 75), dass ein in hollän-Blausäure dischen Treibhäusern in grosser Zahl vorkommender Myriopode aus der Familie der Polydesmiden, Fontaria (gracilis), wenn er gereizt wird, einen Geruch nach Bittermandelöl verbreitet, der nach Zerreiben der Tiere besonders stark hervortritt. Einige Exemplare wurden mit Wasser destillicit; im Destillate konnte nach Behandlung mit Ferro- und Ferrisalz unter Zusatz von Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern mit Salzsäure Blausäure durch Ueberführung in Berlinerblau nachgewiesen Auch nach Destillation mit Alkohol, mit Benzol oder mit werden. Petroläther trat im Destillate Blausäure auf. Wurde mit Aether oder Chloroform destilliert, so fand sich im Destillate keine Blausänre; dagegen gab der filtrierte Rückstand die Cyanwasserstoffreaktion. Wurde das nnter Zusatz von Wasser erhaltene Destillat mit Quecksilberoxyd geschüttelt, dann mit Aether extrahiert, so liess der Aether nach dem Abdunsten eine ölige Flüssigkeit von starkem benzaldehydartigen Geruch zurück. Der genannte Autor schliesst aus diesen allerdings ctwas spärlichen chemischen Daten, dass die Fontaria in ihrem Organismus einen Körper produciert, der. vielleicht durch ein Ferment, unter Bildung von Cyanwasserstoff (HCN) und Benzaldehyd (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COH) gespalten wird.

Anschliessend an die obigen Beobachtungen teilte Cope 77) mit, dass auch Fontaria virginica, ein in Pennsylvanien verbreiteter Myriopode, einen starken Blausäuregeruch verbreitet [vergl. auch Haase 79]]. Webcr 76) stellte fest, dass die charakteristisch riechende Substanz durch die Foramina repugnatoria an die Oberfläche tritt.

c) Ein ganz anders geartetes Sekret produzieren die Repräsentanten Chinon der Familie der Juliden. Ergreift man einen Julus terrestris mit den Fingern, so lässt er, den Angaben von Phisalix 84) und Béhal 85) zufolge, aus seinen Hautdrüsenöffnungen Tröpfchen einer gelben Flüssigkeit von starkem Geruch entweichen, der der Haut lange anhaftet und der von

nischer oder elektrischer Reizung mit Wasser ab, so färbt sich dasselbe

goldgelb. Die charakteristisch riechende Substanz ist in der Siedehitse flüchtig und destilliert als eine gelbe Flüssigkeit über; sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösung reduziert eine schwach ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen, bräunt sich bei Zusatz von Alkali an der Luft und macht schon in der Kälte aus Jodwasserstoffsäure Jod frei. Sie giebt ferner die für das Chinon charakteristische Cörulignonreaktion von *Lichermann\**).

Phisalix 84) gewann das Sekret von etwa 100 Exemplaren von Julus und sammelte dasselbe in 25 ccm Wasser. Subkutane Injektion von 1 ccm dieser Flüssigkeit bewirkte bei Meerschweinehen heftigen Schmerz und lokale Schwellung, hatte aber weiter keinerlei schwere Folgen, ebensowenig wie die intravenöse Applikation. Dagegen bewirkte die intraperitoneale Injektion ganz regelmässig die Entwickelung einer innerhalb 1—2 Tagen tödlich verlaufenden Peritonitis mit hämorrhagischem Exsudate. Auch diese Erscheinungen scheinen sich, wie Kontrollversuche mit Chinon ergaben, auf die genannte Substanz zu beziehen.

Kampher

Cook 87) berichtet wiederum, dass ein in Amerika einheimischer Myriopode, Polyzonium rosalbum, wenn gereizt, einen Geruch entwickelt, der nach der Aussage von O. Loew mit Kampher nicht verwechselt werden kann. Der Riechstoff ist einem milchigen, aus den dorsalen Poren hervordringendem Sekrete eigeutümlich; dasselbe erstarrt an der Luft zu einer zähen Masse, die sich in lange Fäden ausziehen lässt und den brennenden Geschmack des Kamphers besitzt. Das Vorkommen von Substanzen aus der Reihe der Kampher war bisher im Tierkörper nicht beobachtet worden.

Andere Hautdrüsensekrete

e) Damit ist aber die Mannigfaltigkeit der bei Myriopoden beobachteten Hautsekrete keineswegs erschöpft. So secerniert Spirostrephon lactarium eine milchige, sehr übelriechende Flüssigkeit; die
Gattungen Spirobolus und Spirostreptus dagegen produzieren
einen eigentümlichen Farbstoff, der die Haut dunkel färbt und ätzt und
dessen alkoholische gelbgrüne Lösung allmählich dunkelpurpurrot wird.
Tropische Geophiliden besitzen wiederum an ihrer Bauchfläche kleine
Drüsen, deren zu einer fadenziehenden Masse erstarrendes Sekret prachtvoll phosphoresciert, derart, dass die Tiere einen glänzenden Lichtstreifen
nach sich ziehen [Cook 87].

Allen diesen Substanzen ist ihre Flüchtigkeit gemeinsam, und gerade mit letzterer Eigenschaft steht möglicherweise die grosse Empfindlichkeit aller dieser Tiere gegen Wärme und Licht im Zusammenhang; auch sind dieselben gegen die Riechstoffe, die sie selbst produzieren, keineswegs unempfindlich, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man sie in einen geschlossenen Raum bringt.

Vom biologischen Standpunkte sehr beachtenswert ist aber der Umstand, dass Drüsen, die morphologisch und entwickelungsgeschichtlich als durchaus analog betrachtet werden dürfen, sich vom physiologischchemischen Standpunkte aus als ganz heterogen erweisen. Man mag

<sup>\*) &</sup>quot;Zum feinsten Nachweise von in Wasser gelöstem Chinon kann alkoholische Hydrocoerulignonlösung dienen. Setzt man 1—2 Tropfen dieser farblosen Flüssigkeit zur Chinonlösung, so färbt sich letztere sofort gelbrot und scheidet alsbald unter Wiederentfärbung die stahlblauen schillernden Nadeln von Coerulignon aus." (Liebermann, Ber. d. chem. Gesellsch., 10, p. 1615.)

daraus entnehmen, mit wie mannigfachen Mitteln die Natur oft arbeitet, um einen bestimmten Zweck zu erreichen.

Und noch etwas anderes lehren die angeführten Beobachtungen, so unvollkommen dieselben an sich auch sein mögen. Es ist allgemein bekannt, welche Fülle chemischer Individuen die Pflanzenwelt in sich birgt, wie fast jede Gattung durch spezifische Substanzen charakterisiert Man erinnere sich nur an die Fülle von Gerüchen und Farben, an die Zahl der jetzt schon bekannten Pflanzenalkaloïde, Gerbstoffe, Glykoside etc., um eine Ahnung davon zu bekommen, in welch' unendlicher Mannigfaltigkeit sich die chemischen Prozesse im Stoffwechsel der Pflanzen abspielen. Aeltere Physiologen waren vielfach geneigt, den Chemismus des Tierkörpers für monoton zu halten, im Vergleich zu der bunten Fülle, die sich beim Studium des Pflanzenlebens Beobachtungen, wie es beispielsweise die vorangeführten, auf die Myriopoden bezüglichen sind, zeigen nun deutlich, wie wenig berechtigt dergleichen Vorstellungen sind. Die vermeintliche Monotonie ist in Wirklichkeit nur in den grösseren technischen Schwierigkeiten begründet, gegen die der vergleichende Tierchemiker anzukämpfen hat.

## Litteratur.

### a) Skorpione.

- 1) Maupertius, Histoire de la Société royale des Sciences, 1731 (citiert nach Jousset de Bellesme, s. u.).
- 2) F. Redi, Experimenta circa varias res naturales. Opusculorum pars secunda, p. 13 u. 14. Lugduni Batavorum (Leyden) 1799 (citiert nach Guyon, Compt. rend., 60, p. 2).
- 3) Leynadier u. Clausel, Histoire de l'Algérie française. Paris 1848 (citiert nach Guyon).
- 4) A. Vinson, Du venin du Scorpion et de l'humeur vésicante de la Blatte. Compt. rend. Soc. Biol. (3), 4, 1862, p. 153-156.
- 5) Blanchard, Organisation du Règne animal (1851-1864). Classe des Arachnides, p. 96 - 99.
- 6) Guyon, Du danger pour l'homme de la piqure du grand Scorpion du nord de l'Afrique (Androctonus funestus). Compt. rend., 59, 1864, p. 533.
- 7) P. Bert, Venin du Scorpion. Compt. rend. Soc. Biol., 1865. Gazette médicale de Paris, 1865, p. 770.
- 8) Guyon, Sur les accidents produits sur les animaux à sang chaud, Mammisères et Oiseaux, par les venin du Scorpion. Compt. rend., 60, 1865, p. 16-22.
- 9) M. Cavaros, Du Scorpion de Durango et du Cerro de los remedios. Recueil de Mémoires de Médecine militaire (3), 13, 1865, p. 327-333.

  10) A. W. M. van Hasselt, Een word over het vergiftig vermogen der Schorpioenen.
- Tijdschrist voor Entomologie, 1865, p. 100-101.
- 11) Dalange, Des piqures par les Scorpions d'Afrique. Mémoire de Médecine milit., 1866, No. 6 (citiert nach Guyon, Compt. rend., 64).
- 12) Guyon, Sur un phénomène produit par la piqure du Scorpion. Compt. rend., 64, 1867, p. 1000-1003.
- 13) Jousset de Bellesme, Essai sur le venin du Scorpion. Annales des sciences natur. Zool. (5), 19, 1874, p. 15; gleichlautend: Bibliothèque de l'École des Hautes Études. Section des sciences nat., 9, 1874, p. 1-36.
- 14) G. Bidie, Suicide of Scorpions. Nature, 11, 1875, p. 29.
- 15) G. Valentin, Einige Erfahrungen über die Giftwirkung des nordafrikanischen Skorpions. Zeitschr. f. Biologie, 12, 1876, p. 170-179.

  16) A. Thomsen, Suicide of the Scorpion. Nature, 20, 1879, p. 577.
- 17) F. Hutchinson, The Bis-cobra, the Goh-samp and the Scorpion. Nature, 20, 1879,
- 18) F. Mantegazza, Sul veleno dello Scorpione. Bull. Soc. Entomol. Italiana, 11, 1879. p. 73-76 (citiert nach Bibliotheca zoolog., 1861-1881, p. 1314).
- 19) F. Gillmann, Suicide of Scorpions. Nature, 20, 1879, p. 629 und 21, 1880, p. 275.

336

- 20) F. Hutchinson, Scorpion Suicide? Nature, 21, 1880, p. 220.
- 21) E. Ray-Lankester, Notes on some habits of the Scorpions Androctonus funestus and Euscorpius italicus. Journ. of the Linnean Society, London, 16, 1882, p. 455 -462.
- 22) P. Bert u. R. Regnard, Influence de l'eau oxygénée sur les virus et les venins. Compt rend. Soc. Biol., 1882, p. 736-738.
- 23) C. L. Morgan, Suicide of the Scorpions. Nature, 27, 1883, p. 313-314, 530. American Naturaliste, 17, p. 446-449.
- 24) Joyeux-Laffuie, Sur l'appareil vénimeux et le vénin du Scorpion. Aich. de Zool. exp., I, 1884, p. 733-783. Compt. rend., 95, 1882, p. 866-868.
- 25) H. de Varigny, Le suicide des Scorpions. La Revue scientifique, 34, 1884, p. 760 **—767.**
- 26) P. Bert, Venin du Scorpion. Compt. rend. Soc. Biol., 1885, p. 574-575.
  27) E. H. Thompson, On the effect of Scorpion stings. Proc. of the Acad. of natural science of Philadelphia, 1886, p. 299-300.
- 28) G. A. Baer, Le suicide du scorpion. Annales de la Soc. Entomologique de France, 6. Bullet. entomolog. Séance du 12. Mai 1886.
- 29) A. G. Bourne, Scorpion virus. Nature, 36, 1887, p. 53.
- 30) C. Morgan, Scorpion virus. Nature, 35, 1887, p. 535.
- 31) Bourne (Madras), The reputed suicide of Scorpions. Proc. roy. Society, 42, 1887, p. 17-22.
- 32) G. Sanarelli, Ueber Blutkörperchenveränderungen bei Skorpionbiss. Centralbl. f. klin. Medizin, 10, p. 153-154. Bollet. delle Sez. dei Cult. delle Scienze med., 5. 1888, p. 202.
- 33) A. Filippi, Ein Fall von Vergiftung durch Skorpionenöl. Il farmacista italiano, 13. p. 182-184 (citiert nach Chem. Centralbl., 1889, II, p. 603-604).
- 34) Calmette, Contributions à l'étude des vénins etc. Annales de l'Inst. Pasteur, 9, 1895, p. 232.
- 35) C. Phisalix u. H. de Varigny, Recherches experimentales sur le vénin du Scorpion. Bull. du Museum d'Histoire Naturelle. Paris 1896, 2, p. 67-73.

## b) Spinnen.

- 36) F. Marmocchi, Memoria sopra il ragno di Volterra, presentata all' Accademia delle Scienze di Siena, 1786 (citiert nach Raikem, s. u.).
- 37) L. Toti, Memoria fisico-medica sopra il Falangia o ragno venefico dell' agro Volterrano.
- Atti dell' Accademia delle Scienze di Siena, Bd. 7 (cit. nach Raikem, s. u.).

  38) J. F. C. Hecker, Die Tanzwut (Berlin 1832). Die grossen Volkskrankheiten des Mittelalters. Histor.-pathol. Untersuchungen, gesammelt von Dr. Aug. Hirsch. Berlin 1865, p. 163-185.
- 39) A. Raikem, Recherches, observations et expériences sur le Théridion marmignatte de Volterra et sur les effets de la morsure. Ann. des sciences natur. Zool. (2), 11, 1839, p. 5-27.
- 40) Graëlls, Notice sur divers faits, qui confirment la propriété vénimeuse du Latrodectus malmignatus. Annales de la Soc. entomol. de France, 1842, p. 205-209 (cit. nach Koeppen, s. u.).
- 41) V. de Motchoulsky, Note sur deux Areignées vénimeuses de la Russie méridionale etc. Bull. de la Soc. Imp. des naturalistes de Moscou, 1849, I, p. 289-292 (citiert nach Koeppen, s. u.).
- 42) Ch. Ozanam, Sur le vénin des Arachnides et son emploi en thérapie suivie d'une dissertation sur le tarantisme et le tigretier. Paris 1867 (citiert Kobert, Zur Kenntnis der Giftspinnen, p. 33-36).
- 43) Ph. Larcynie, Ann. de la Soc. entomologique de France, 1859, p. 284. 44) L. Dufour, Histoire naturelle des Galéodes. Mémoires présentés à l'Instit. de France. Sciences mathem. et physiques, 17, 1862, p. 372-373.
- 45) A. Vinson, Aranéides des îles de Réunion, Maurice et Madagascar. Paris 1863, p. 122 -124 (cit. nach Koeppen).
- 46) J. E. Pollak, Persien, das Land und seine Bewohner, 1, 1865, p. 87 (citiert Kobert,
- p. 73-74).
  47) H. Klencke, Das Gift in der Tierwelt. Gaca, 2, 1866, p. 394-404, 451-461, 499 -508, **548**—558.
- 48) P. Panceri, Esperienze sopra il veleno della Lycosa tarantula. Rendiconti dell' Accademia Pontoniana. Napoli 1868.

- 49) A. v. Frantzius, Vergiftete Wunden bei Tieren und Menschen durch den Biss der in Costarica vorkommenden Minirspinne (Mygale). Virchow's Archiv, 47, 1869, p. 235-242.
- 50) Cavanna, Bollettino de la Soc. entomologica Italiana, 7, 1875; 8, 1876; 10, 1878 (cit. nach Koeppen).
- 51) E. Grube, Ueber den Biss einer giftigen Spinne. 56. Jahresber. der schles. Gesellsch. f. vaterl. Kultur, 1878, p. 117-118.
- 52) Croneberg, Ueber die Giftdrüsen von Solpugen. Zool. Anzeiger, 1879, p. 450-451.
- 53) F. J. Koeppen, Ueber einige in Russland vorkommende giftige und vermeintlich giftige Spinnen. Beiträge zur Kenntnis des russ. Reiches, N. F. 4, 1881, p. 180-226.
- 54) M. Bartels, Ueber eine giftige Spinne des Haussalandes (Nordafrika). Sitzungsber, der Gesellsch. naturforsch. Freunde Berlin, 1884, p. 183-186 (citiert nach Zool. Jahresber., 1884, II, p. 88).
- 55) F. Karsch, Verzeichnis der auf der Reise ins Massaualand gesammelten Myriopoden und Arachneiden. Jahresber, d. naturhist. Museums Hamburg, 1884 (cit. nach Zool, Jahresber., 1885, II, p. 79).
- 56) A. Horn, Untersuchungen über die Giftdrüse der Spinnen. 24. Bericht d. Oberhess.
- Gesellsch. Giessen, 1886, p. 25—53.
  57) N. Seeland, Les Kirghises. Revue d'anthropologie (3), 1, 1886, p. 35 (cit. Kobert, s. u. 73, p. 59-60).
- 58) R. Kobert, Ueber die giftigen Spinnen Russlands. Sitzungsber. d. Dorpater naturforsch. Gesellschaft, 8, 1888, p. 362-364, 440-441.
- 59) C. Frost, Notes on the poisonous bite of Lathrodectus scelio. Victorian Naturalist
- (Melbourne), 7, p. 140-143 (cit. nach Zool. Record, 1891).

  60) Ph. Bertkau, Ueber das Vorkommen einer Giftspinne (Chirocanthium nutrix) in Deutschland. Sitzungsber. d. naturf. Vereins der preuss. Rheinlande und Westfalens (Bonn), 1891, p. 89-93.
- 61) H. Bernard, Are the Solpugidae poisonous? Nature, 46, 1892, p. 223.
- 62) C. W. Meaden, Bite of the Tarantula Spider (Mygale). Trinidad. Nat. Club, 1, No. 5, p. 127-128 (cit. nach Zool, Record, 1892).
- 63) E. Puga-Borre, El Lathrodectus formidabilis de Chile. Actes de la Soc. scientif. du Chili (Santjago). Notes et Mém. 3, p. 176, 271-296 (cit. nach Zool. Jahresber.,
- 1892, Arthropod., 55).
  64) V. R. van Epps, Painful Spider Bites. Insect Life, 5, 1893, p. 348 (cit. nach Zool. Record, 1893).
- 65) P. Gaubert, Appareil venimeux des Areignées et action de leur venin. Naturaliste, 1893 (cit. nach Zool. Record, 1893).
- 66) R. J. Pocock, Further Notes and Observations upon the Instincts of some common English Spiders. Nature, 49, 1893, p. 60-63.
  67) R. A. Philippi, Die giftige Spinne Chiles. Zool. Garten, 35, p. 51-60.
- 68) A. W. M. van Hasselt, Le venin des Areignées. Tijd. Ent., 39. deel, p. 1-38 und 41. deel, p. 159-168 (cit. nach Zool. Jahresber., 1896 und 1899).
- 69) Mégnin, Un Acarien dangereux de l'île Maurice, l'Holothyrus coccinella (Gervais). Compt. rend. Soc. Biol. (10), 4, 1897, p. 251-252.
  70) G. Braun, Wiener med. Presse, 1899, No. 6 (cit. Kobert, s. u., p. 63).
- 71) C. P. Lounsbery, Insect bites and the effects thereof. The Canadian Entomologist, 32, p. 17-24 (cit. Zool. Record, 1900).
- 72) L. Bordas, Recherches sur l'effet de piqures du Lathrodectes 13 guttatus ou Malmignatte. Compt. rend., 133. 1901, p. 953-955
- 73) R. Kobert, Beiträge zur Kenntnis der Giftspinnen. Stuttgart, F. Enke, 1901, 190 pp.
- 74) H. Sachs, Zur Kenntnis des Kreuzspinnengistes. (Aus dem k. Institut s. experimentelle Therapie in Frankfurt a. M.) Hosmeister's Beitr. zur chem. Phys., 2, 1902, p. 125-133.

### c) Myriopoden.

- 75) C. Guldensteeden-Egeling, Ueber die Bildung von Cyanwasserstoffsäure bei einem Myriopoden. Pflüger's Archiv für Physiol., 28, 1882, p. 576-579.
   76) M. Weber, Ueber eine Cyanwasserstoff bereitende Drüse. Archiv f. mikr. Anatomie,
- 21, 1882, p. 468-475.
- 77) E. D. Cope, A Myriopod, which produces Prussic Acid. American Natur., 17, 1883, p. 337.
- 78) J. Karlinsky, Ueber die Giftdrüsen in den Kieferfüssen der Lithobiiden. Kosmos Lemberg, p. 3, p. 64-382 (polnisch) (citiert nach Zool. Jahresber., 1883, II, p. 88-89).

- 79) E. Huase, Eine blausäureproduzierende Myriopodenart Paradesmus gracilis. Sitzungsber. der Ges. naturforsch. Freunde Berlin, 1889, p. 97 (cit. nach Zool. Record, 1889).
- 80) O. Dubosq, La glande venimeuse de la Scolopendre. Thèse de Paris, 1894. Compt. rend., 119, 1895, p. 355. Arch. de Zool. exp. (3), 4, p. 575-582.

  81) W. W. Norman, The Effect of the Poison of Centipedes. Transact. Texas Acad. Sc.,

1, 1896, p. 118-119 (cit. Zool. Jahresber., 1897).

82) O. Dubosq, Les glandes ventrales et la glande venimeuse de Chaetochelynx vesuviana (Myriopoda). Bull. Soc. Linnéenne de Normandie, 1896. (4) 9, p. 151-173. Thèse Paris, 1899 (cit. Zool. Centralbl., 3, p. 280).

83) — Recherches sur les Chilopodes. Arch. de Zool. expér., 6, 1899, p. 535-551.

84) C. Phisalix, Un venin volatil, sécrétion cutanée du Julus terrestris. Compt. rend., 131, 1900, p. 955.

85) Behal u. Phisalix, La quinone, principe actif du venin du Julus terrestris. Compt. rend., 131, 1900, p. 1004-1007. 86) S. Jourdain, Le venin des Scolopendres. Compt. rend., 131, 1900, p. 1007-1008.

87) O. F. Cook, Camphor secreted by an Animal (Polyzonium). Science, N. S. 12, 1900, p. 516-521.

## IV. Giftige Lepidopteren und Hymenopteren.

## 1. Lepidopteren.

a) Von altersher sind die sogen. Prozessionsraupen wegen ihrer giftigen Eigenschaften berüchtigt, und zwar bezieht sich dieser schlechte Ruf ebenso auf den in Nordeuropa, namentlich in der Nähe der Ostsee. einheimischen Fichtenspinner (Cnethocampa pinivora), als auch auf die in Mitteleuropa verbreitet vorkommende Eichenprozessionsraupe (Cnethocampa processionea) und auf den südeuropäischen Pinienprozessionsspinner (Cnethocampa pitycampa).

Réaumur 1) hat die Prozessionsraupen und ihre Lebensgewohnmupen her- heiten genau beschrieben. Während der Untersuchung litten er sowohl, vorgerufene Krankheits- als auch die Personen, die ihm dabei behülflich waren, an Entzündungen der Augenlider und Hände. Réaumur konnte in den einzelnen Ent-

zündungsherden die Gegenwart von Raupenhärchen feststellen.

Brockhausen<sup>2</sup>) schreibt 1790 über die Prozessionsraupen: "In Absicht der Schädlichkeit hat sich die Raupe Bombyx pityocampa berüch-Schon von der ältesten Zeit war sie in dem fürchtertiget gemacht. lichsten Ruf und hat sogar zu Gesetzen Anlass gegeben. Die Haare sind steif und brüchig, dringen in die Schweisslöcher und erregen zuerst ein Jucken, dann ein Brennen und endlich Geschwulst und Geschwüre. Die Giftmischer haben die klein gemachten Haare zu den scheusslichsten Absichten verwendet. Sie haben sie unter die Getränke gemischt und Die Wirkungen davon waren folgende: zu Vergiftungen gebraucht. Es erfolgte auf den Trunk ein heftiger Schmerz an den Lippen und am Gaumen, die Zunge und die Eingeweide wurden entzündet. Dieses fing an mit gelindem, nicht unangenehmem Jucken, welches aber bald in die grausamste Qual überging, eine brennende Hitze, Ekel der Speisen und leeren Reiz zum Erbrechen erregte und endlich unter den heftigsten Konvulsionen den Tod nach sich zog. Aeltere Aerzte raten sogar davon ab, unter Fichtenbäumen, worauf sich diese Raupen befinden, sich aufzuhalten, und wirklich ist diese Warnung nicht ohne Grund.

Durch Prozassionsnungen

Haare der Raupe sind sehr brüchig. Sie schweben in der Luft umher und erfüllen bei der Menge der Raupen die Atmosphäre. Man hat daher Beispiele, dass Menschen, welche sich Bäumen, worauf sich solche Raupen befanden, genähert haben, ein beschwerliches Jucken und Geschwülste bekommen haben."

Ratzeburg 8) berichtet, dass ein Mann, der mit dem Einsammeln von Prozessionsraupen beschäftigt war und zufällig eine Verwundung an der Hand gehabt hatte, an einer schweren Entzündung erkrankte, die sich von der verletzten Stelle aus über den ganzen Arm verbreitete und schliesslich den Tod herbeiführte.

Morren 4) erzählt, er habe eine Schachtel, in der Prozessionsraupen sich eingesponnen und zu Schmetterlingen entwickelt hatten, in Gegenwart seiner Familie geöffnet. Alle Anwesenden erkrankten an Entzündung der Lider und der Gesichtshaut. Morren's Frau fing ein aufgewirbeltes, aus verfilzten Raupenhaaren bestehendes Flöckehen absichtlich am Arme auf; es entstand eine lokale Entzündung, zu der sich einige Tage später eine allgemeine Urticaria hinzugesellte.

Laudon 13) teilt mit (1891), dass ein aufblühendes Seebad an der Ostsee, Kahlberg, infolge Auftretens des Fichtenspinners in einer benachbarten Waldung und der konsekutiven Heimsuchung der Bevölkerung durch eine endemische Urticaria in Verfall geriet. Ein längerer Aufenthalt in dem infizierten Walde hatte überdies Erkrankungen der Rachen- und Kehlkopfschleimhaut zur Folge, sowie auch Conjunctivitiden, die, wenn vernachlässigt, die Cornea leicht in Mitleidenschaft zogen. Prof. E. Neumann in Königsberg vermochte durch Untersuchung von excidierten, erkrankten Hautstückehen nachzuweisen, dass Raupenhaare in Epidermis und Corium eingedrungen waren und lokale Entzündungen veranlasst hatten.

Fabre 14) litt, nachdem er Raupen von Bombyx pyticampa längere Zeit über die Lupe gebeugt, untersucht und ihr Nest mit den Fingern berührt hatte, an einer entzündlichen Schwellung der Lider und der Schleimhaut, die das Gesicht fast unkenntlich machte; sowie an einer schmerzhaften Hautaffektion an den Händen\*).

b) Diese und ähnliche Beobachtungen liessen von vornherein kaum die Deutung zu, dass es sich um den Effekt des mechanischen Reizes eingedrungener Härchen auf Haut und Schleimhäute handle, sondern machten es wahrscheinlich, dass den Haaren ein spezifischer Giftstoff anhafte. Dass wirklich die Raupenhaare als ätiologisches Agens eine Rolle spielen, ergiebt sich aus der einfachen Beobachtung, dass ein Büschel derselben, in die Haut eingerieben, ein juckendes Erythem, oft mit nachfolgender Quaddelbildung erzeugt [Laudon 18], Fabre 14)].

Die Raupen häuten sich mehrmals und man findet in den in- Gift der Prozessionsfizierten Wäldern den Boden stellenweise mit Haaren ganz durchfilzt und die Gewächse oft mit gewaltigen Mengen davon bedeckt. Bedenkt man weiter, wie leicht die spröden Härchen aufgewirbelt und vom Winde weggetragen werden können, so erscheinen die vorerwähnten Beobachtungen verständlich.

<sup>\*)</sup> Vergl. auch: Beobachtungen über durch Prozessionsraupen hervorgerufene Stomatitis. S. Artault, Compt. rend. Soc. Biol., 53, 1901, p. 103-105 und P. Méguin, ibid., p. 129-130.

IVill 5) unterwarf unter Gorup's Leitung Prozessionsraupen der Destillation mit Wasser und vermochte im Destillate Ameisensäure nachzuweisen. Er gelangte zu dem Schlusse, der wirksame Giftstoff wäre Ameisensäure, die in höchst konzentriertem Zustande in den hohlen Haaren enthalten sei.

Keller<sup>9</sup>) giebt an, in der Regel liege unterhalb der Ansatzstelle der "Brennhaare" im Corium eine birn- oder flaschenförmige Giftdrüse, die dem hohlen Brennhaare nach Art einer Retorte vorgelagert erscheint, derart dass, sobald das spröde Haar abbricht, der Inhalt der Giftdrüse in die verwundete Haut gelangen kann. Aehnliches hatten schon früher

Nordmann, Leydig u. A. beschrieben.

Goossens bemeinte, der giftige Stoff sei nicht im Innern der Haare enthalten. Bei giftigen Raupen (so z. B. besonders deutlich bei Liparis chrysorrhoea) bemerke man an der Rückenhaut durch ihre Färbung unterschiedene Stellen, die, sobald die Raupe unruhig ist, uneben und feucht werden. Dieses Sckret hafte nun den Haaren an, werde trocken und pulverig, und dieses Pulver sei es nun gerade, dem die schädlichen Wirkungen innewohnen. Der Autor extrahierte ein Nest der Eichenprozessionsraupe, das eine grosse Anzahl abgeworfener Häute enthielt, mit Alkohol. Der nach Abdunsten des Alkohols zurückgebliebene Rückstand bewirkte, auf ein Heftpflaster aufgestrichen und auf die Haut gelegt, Blasenbildung, enthielt also eine nach Art des Cantharidins wirksame Substanz. Goossens schlug vor, dieses Epispasticum im grossen Massstabe darzustellen und anstatt des Cantharidins zu verwenden.

Laudon 13) wendet sich gegen die Annahme von Goossens und meint, es handle sich um eine Kombination des mechanischen Reizes der in die Haut eingedrungenen Härchen mit der chemischen Wirkung der darin enthaltenen Ameisensäure. Staubhärchen, die längere Zeit in Alkohol gelegen hatten, "aus denen die Ameisensäure somit mehr oder weniger extrahiert war", übten nur eine schwache Wirkung aus. Thatsächlich geht daraus selbstverständlicher Weise nichts anderes hervor, als dass das wirksame Prinzip eine in Alkohol lösliche Substanz ist.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Frage des Raupengistes brachte erst vor wenigen Jahren eine sehr interessante Untersuchung von Fabre <sup>14</sup>). Der genannte Forscher sammelte die bei der Häutung abgeworfenen Hüllen der Pinienprozessionsraupe, beliess sie 24 Stunden in Aether und spülte sie dann noch wiederholt mit diesem Lösungsmittel ab. Durch diese Behandlung hatten die Raupenhäute ihre entzündungserregende Wirkung gänzlich eingebüsst. Trotzdem die Härchen noch grade so spitzig waren, wie zuvor und noch immer ihre gefährlich aussehenden Widerhaken trugen, konnte man jetzt die menschliche Haut nach Belieben damit reiben, ohne irgendwelche schädliche Folgen hervorzurusen; "diese Tausende kleiner Harpunen hatten sich in Sammt verwandelt". Fabre liess nun den Aether abdunsten, tränkte ein Filtrierpapierstückehen mit dem aus wenigen Tröpschen bestehenden Rückstande, und fixierte dieses auf der Haut seines Armes; am nächsten Tage war die betreffende Stelle geschwollen und mit Bläschen bedeckt.

Fabre stach nun weiter einige Prozessionsraupen an, sammelte ihr Blut in einem Filtrierpapierstückehen und legte sich dieses auf die

Haut; der Effekt war der gleiche wie früher. Der wirksame Giftstoff ist also auch im Blute enthalten.

Der genannte Forscher wollte sich nun weiterhin überzeugen, ob das Gift nicht auch in den Raupenexkrementen vorhanden sei. Er extrahierte diese mit Aether, liess die Flüssigkeit abdunsten und verfuhr mit dem Rückstand wie früher. Die Folge war eine heftige Entzündung mit nachfolgender Bildung eines tiefen Geschwüres, das noch uach einem Monat nicht geheilt war.

Durch eine Reihe systematischer, mit Selbstaufopferung am eigenen Leibe durchgeführter Versuche ähnlicher Art stellte Fabre die interessante Thatsache fest, dass ebenso wie die Prozessionsraupen sämtliche daraufhin untersuchte Lepidopteren einen Giftstoff in ihrem Stoffwechsel produzieren und im Harne\*) ausscheiden, der, auf die menschliche Haut gebracht, eine heftige lokale Entzündung hervorruft. Es wurde dies beispielsweise für Bombyx mori, Sphinx euphorbiae, für Arten von Dicranura, Acherontia, Liparis, Vanessa ermittelt und dürfte wohl allgemein gelten.

Es frägt sich nun, warum denn gerade die Prozessionsraupen für besonders giftig gelten. Fabre erklärt dies aus der Lebensweise derselben. Die Prozessionsraupen leben dichtgedrängt in Nestern, die mit ihren Exkrementen angefüllt sind und schleppen grosse Mengen der letzteren an ihren Haaren mit sich. Andere dicht behaarte Raupen, die einsam leben und sich infolgedessen nicht gewohnheitsmässig in ihren Exkrementen herumwälzen, sind ebensowenig giftig wie unbehaarte Raupen, auch wofern die letzteren, infolge geselliger Lebensweise, mit ihren Ausscheidungsprodukten in intimere Berührung kommen.

c) Dieses heftige Reizgift ist aber offenbar nicht auf den Organismus der Lepidopteren beschränkt; es scheint vielmehr ein allen Insekten gemeinsames Stoffwechselprodukt zu sein. Fabre untersuchte den unmittelbar nach dem Ausschlüpfen entleerten Harn eines Käfers (Cetonia), eines Hymenopteren (Thendredo, Blattwespe) und zweier Orthopteren (Ephippigera, Gryllus) und bezahlte jeden der am eigenen Körper ausgeführten Versuche mit einem schmerzhaften Geschwüre.

Es handelt sich um eine nach Art des Cantharidins (s. u.) wirksame Substanz; ob dieselbe mit dem Cantharidin wirklich identisch ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Was speciell die Lepidopteren betrifft, müsste es doch merkwürdig scheinen, wenn man bei ihnen (von den Processionsraupen und einigen anderen Raupen abgesehen) die Gegenwart eines so heftig wirksamen Giftstoffes in keiner Weise bemerkt haben sollte. Es ist dies auch thatsächlich nicht der Fall. Die Wirkungen dieses Giftes sind zum mindesten jenen Leuten nur allzu gut bekannt, die berufsmässig mit einem Lepidopterensekrete zu thun haben, nämlich den Arbeitern der Seidenfabriken.

<sup>\*)</sup> Um sicherzustellen, dass das Gift wirklich dem Harne und nicht dem Darminhalte eigentümlich sei, sammelte Fabre den Harn zahlreicher frisch ausgeschlüpfter Schmetterlinge verschiedener Art, die noch keine Nahrung aufgenommen hatten.

Mal de bassine

Potton 6) berichtete bereits im Jahre 1853, dass man in den Lyoner Seidenfabriken bei den Arbeiterinnen, die damit beschäftigt sind, die in Bassins mit heissem Wasser aufgeweichten Cocons abzuspinnen, ausserordentlich häufig den Ausbruch schmerzhafter Bläschen und eiteriger Pusteln an den Händen beobachtet. Fast alle neuen Arbeiterinnen werden davon befallen; ist aber die Krankheit einmal überstanden, so ist die betreffende Person nahezu immun dagegen und wird höchstens, wenn sie die Arbeit nach einer langen Unterbrechung wieder aufnimmt, jedoch auch dann nur in leichter Form, davon befallen. Ganz ähnliches beschrieb auch der italienische Arzt Melchiori<sup>7</sup>). Die Krankheit, die in Frankreich als "Mal de bassine" bezeichnet wird, ist auch in italienischen Seidenfabriken und zwar unter dem Namen "Mal della caldajuola" (Kesselkrankheit) wohl bekannt. Während Potton meinte, dass nur lange Zeit aufbewahrte Cocons die Affektion hervorrufen und dieselbe demzufolge auf die Wirkung von Zersetzungsprodukten zurückführen wollte, versichert Melchiori, die Krankheit trete ohne Unterschied bei neuen Arbeiterinnen auf, gleichgültig, ob die verarbeiteten Cocons frisch oder alt, gut oder verdorben seien. Er macht die schleimige, in heissem Wasser lösliche Substanz, welche die Fäden in den Cocons mit einander verbindet, für die Erscheinungen verantwortlich. handelt es sich aber keinesfalls um den Seidenleim als solchen, sondern allem Anscheine nach um die aus dem Harne des Seidenspinners stammende giftige, cantharidinartig wirkende Substanz, welche diese Gewerbskrankheit hervorruft.

d) Während es sich also, dem Gesagten zufolge, bei den meisten als giftig bezeichneten Lepidopteren um ein Ausscheidungsprodukt handelt, das man nicht ohne weiteres, als dem Schutze des betreffenden Tieres dienend, den chemischen Waffen zurechnen kann, begegnet man bei gewissen Lepidopterenlarven chemischen Schutzeinrichtungen in des Wortes engerer Bedeutung.

Konzen-Ameisensăure als

So ist es bekannt, dass, wenn man eine Larve der Gattung Cerura (Dicranura) berührt, diese ihren Kopf und Vorderkörper sosaure als gleich dem Angreifer zuwendet und sodann eine farblose Flüssigkeit Dicranura einige Zoll weit in gerader Richtung ausspritzt. Diese letztere stammt aus einer am Prothorax ausmündenden Drüse. Nach den Angaben Poulton's 10) reagiert diese Flüssigkeit stark sauer, riecht deutlich nach Ameisensäure und bewirkt auf Zusatz von Natriumkarbonat lebhaftes Aufschäumen; sie löst Bleioxyd unter Bildung eines farblosen Salzes und reduziert eine Silbernitratlösung kräftig. Poulton sammelte das Sekret zahlreicher Larven und stellte daraus das Bleisalz in zur chemischen Untersuchung ausreichender Menge dar. Von Meldola ausgeführte Analysen ergaben, dass es sich um ameisensaures Blei in ziemlich reinem Zustande handelte. Um zu konstatieren, ob neben Ameisensäure noch andere Säuren in nennenswerter Menge vorhanden seien und um die Menge der ersteren festzustellen, wurde zunächst die Acidität des Sekretes titrimetrisch bestimmt. Sodann wurde mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und die Menge des gebildeten Kohlenoxydgases gasometrisch ermittelt.\*) Weiters wurde aus einer abge-

 $_{\text{COOH}}^{\mid} = \text{CO} + \text{H}_{2}\text{O}$ 

<sup>\*)</sup> Bekanntlich zerfällt Ameisensäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt in Kohlenoxyd und Wasser H

messenen Menge des Sekretes die Säure abdestilliert, das Destillat in einem Gefässe mit Bleikarbonat aufgefangen, die Menge des gebildeten Bleiformiats quantitativ bestimmt und schliesslich zur Kontrolle noch das darin enthaltene Blei als schwefelsaures Blei zur Wägung gebracht. Die Analysen führten zu annähernd übereinstimmenden Werten und ergaben, dass das Sekret von Dicranura 33-40  $^{\rm o}/_{\rm o}$  wasserfreie Ameisensäure enthält. Die Flüssigkeit scheint bei jungen Tieren weniger Säure zu enthalten, als bei ausgewachsenen und bei hungernden weniger als bei gut genährten. Eine ausgewachsene Larve liefert etwa 0,05 Gramm eines Sekretes, das zu 40 % aus reiner Ameisensäure besteht.

Latter 15) behauptet, die von der Dicranuralarve gelieferte Ameisensäure sei nicht nur zu Verteidigungszwecken bestimmt, sie stehe vielmehr auch mit der Seidenproduktion in Zusammenhang, insofern sie dazu dient, die Cocons besonders zäh, widerstandsfähig und wasserdicht zu machen. Mag dem nun so sein oder nicht, — jedenfalls ist das Faktum, dass Insektenlarven konzentrierte Ameisensäure durch Drüsenthätigkeit zu produzieren vermögen, von grossem physiologischen Intercsse und dies umsomehr, als hier ein Gegenstück zu der Säuresekretion gewisser Meeresschnecken (z. B. Dolium) vorliegt, von der in einem früheren Abschnitte ausführlich die Rede war.

### 2. Bienen und Wespen.

a) Unter den Giftstoffen, die bei Insekten vorkommen, ist das Bienengift eines der am besten studierten.

Am Aufbau des Giftapparates der Hymenopteren sind, ausser Giftapparat den eigentlichen Drüsen, Chitinteile und Muskeln beteiligt. In einer halbröhrenförmigen Schienenrinne sind die beiden Stechborsten gelagert, dünne Hohlgebilde, die an ihrem spitzen Ende harpunenartig gestellte Widerhaken tragen. Das Sekret der paarigen Giftdrüsen sammelt sich in der Giftblase an und gelangt von da unter Beihilfe von Muskelkontraktionen zu den Stechborsten.

Paul Bert 16) untersuchte die Wirkung des Giftes von Apis Anlere Angaben nolana. Der Stich von zwei solcher Insekten tötet einen Sperling innerhalb weniger Stunden, wie es scheint, infolge Lähmung des Respirationscentrums. Eine Veränderung des Blutes hinsichtlich seiner Gerinnbarkeit und seiner mikroskopischen Beschaffenheit war dabei nicht wahrnehmbar. Das Gift ist eine schwach saure Flüssigkeit, die auf der Zunge einen brennenden Schmerz erzeugt; Clocz fand, dass dieselbe durch Ammoniak, durch Tannin, sowie durch Platinchlorid gefüllt wird, und vermutete, dass das Gift eine organische nicht flüchtige Base sei, wie das auch thatsächlich später durch Langer für das Gift der Honigbiene nachgewiesen worden ist.

Carlet 21, 23), der die Wirkung verschiedener Hymenopterengifte an Fliegen prüfte, glaubte, es handle sich bei Bienengiften im allgemeinen um ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, einer sauren und einer alkalischen, die von verschiedenen Drüsen produziert werden. Das alkalische Sekret stamme aus einer Drüse, die früher als "glande sébifique" oder als "glande sérifique" beschrieben und als Anhangsdrüse des Geschlechtsapparates aufgefasst worden ist. Das saure Sekret dagegen stamme

aus der eigentlichen "Giftdrüse". Die Vereinigung beider Flüssigkeiten wäre notwendig, damit eine Giftwirkung zustande komme und geschehe derart, dass beide Sekrete in die Basis der Stachelscheide ergossen würden. Bei Hymenopteren mit glattem Stachel, wie Philanthus, Pompilus dagegen existiere das alkalische Sekret nicht; diese Hymenopteren sollen infolgedessen ein schwächeres Gift besitzen, mit dem sie die ihnen als Beute dienenden Insekten nicht töten, sondern nur betäuben, um sie in ihr Nest zu schleppen und noch lebend ihren Larven als Futter zuführen zu können.

Unter-

b) Weitaus das Meiste, was wir über das Binnengift wissen, versuchungen danken wir den umfassenden, unter Franz Hofmeister's Leitung aus-

geführten Untersuchungen J. Langers 25, 27).

Das genuine Bienengift kann derart gewonnen werden, dass eine Biene vorsichtig mit 2 Fingern gefasst und am Abdomen mässig gedrückt wird; dabei wird sogleich der Stachel vorgeschnellt, an dessen Spitze das klare Gifttröpfchen zum Vorscheine kommt. tröpfehen wurden von Langer entweder in feinen Kapillaren aufgesogen oder aber derart gesammelt, dass man die Bienen in Filtrierpapier stechen liess.

Das frisch entleerte Gifttröpfehen ist eine klare, sauer reagierende, bitter schmeckende Flüssigkeit von aromatischem Geruch; die Flüssigkeit enthält etwa 30% Trockensubstanz. Das Gewicht des einer einzelnen Biene zur Verfügung stehenden Giftstoffes beträgt 0,0003 - 0,0004 g.

Das Giftsekret enthält eine Säure, welche jedoch mit dem giftigen Prinzip nicht identisch ist. Um ihre Natur festzustellen, wurden 2000 Stacheln samt Giftblase mit der Pincette herausgerissen und in Alkohol gesammelt. Der nach Zusatz von etwas Ammoniak abgedunstete Alkohol hinterliess einen wachsartigen Rückstand, in dessen wässerige Lösung der positive Ausfall der Reaktionen mit Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat und Silbernitrat auf das Vorhandensein von Ameisensäure hindeutete.

Der dem genuinen Bienengift eigentümliche aromatische Geruch rührt von einer flüchtigen Substanz her, die ebenfalls mit dem giftigen Prinzip als solchem nichts gemein hat. Das Sekret ist eiweissreich. Von anorganischen Substanzen wurden darin Salzsäure, Phosphorsäure,

Natrium und Calcium gefunden.

Zur Isolierung des Giftes ging Langer derart vor, dass er des Giftes 12 000 Stacheln samt anhaftender Giftblase in Alkohol sammelte, nach Entfernung des Alkohols bei 40° trocknete und zu Pulver zerrieb. Das Pulver wurde bei Zimmertemperatur mit Wasser extrahiert, das klare, bräunlich gefärbte Filtrat durch Einträufeln in Alkohol gefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und in Wasser gelöst. Die bei 40° eingeengte Lösung gab auf Zusatz von konzentriertem Ammoniak einen dicken, leicht rötlichen Niederschlag; dieser wurde in schwach essigsaurem Wasser gelöst, die Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und der Vorgang noch einige Male wiederholt. So gelang es endlich, das Gift vollständig ciweissfrei her-Die schliesslich erhaltene äusserst giftige Lösung zeigte zustellen. folgendes Verhalten:

Chemisches Verhalten

Sie gab weder Biuret- noch Xanthoprotein- noch die Millon'sche Reaktion; Salpetersäure, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bleiacetat bewirkten keine Fällung, wohl aber die sogen. Alkaloidregentien, wie Jodquecksilberkalium, Jodjodkalium, Phosphorwolframsäure, Tannin und Pikrinsaure. Das giftige Prinzip ist also zweifellos eine organische

Langer stellte weiter fest, dass das Gift sowohl im trockenen als auch im gelösten Zustande eine Temperatur von 100°, sowie auch die Einwirkung von verdüngten Säuren und Alkalien verträgt; durch kräftige Oxydationsmittel, wie Chlorwasser, Bromwasser, Kaliumpermanganat, Kaliumpersulfat, Jodsäure wird es zerstört, nicht aber durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd.

Aehnlich wie dies bei einer Anzahl anderer Gifte (Ichthyotoxin, Schlangengift, Diphtherietoxin, Tetanusgift) bekannt ist, wird das Bienengift durch Einwirkung von Fermenten zerstört, so durch Pepsin, Pankreatin, Labferment etc. Bemerkenswerterweise ergab sich dabei, dass bei der Entgiftung des Toxins durch Pepsin auch dieses letztere

geschädigt wird.

c) Als bequemste Art, um das Gift physiologisch zu prüfen, erwies sich die Wirkung desselben auf die Conjunctiva des Ka-wirkung ninchens. 4/100 Milligramm des nativen Giftes, in wässeriger Lösung auf die Bindehaut eines Kaninchens geträufelt, bewirkten Hyperämie, Chemosis und die Erscheinungen einer eitrigen oder croupösen Conjunc-

Wurde das Gift intravenös beigebracht, so zeigte sich ein auffallender Unterschied in dem Verhalten von Hunden und Kaninchen. Bei Hunden erfolgte massenhafter Untergang von roten Blutkörperchen; das Blut wurde lackfarben und bei der Sektion fanden sich ausgedehnte hämorrhagische Prozesse. Bei Kaninchen dagegen wurden makroskopische anatomische Veränderungen vermisst. Es ergab sich weiter, dass zwar reichlicher Zusatz von Bienengift in vitro bei allen Blutsorten Lösung der roten Blutkörperchen herbeiführt, dass jedoch bei geringem Giftzusatz Unterschiede zwischen den einzelnen Blutarten hervortreten und dass Kaninchenblut, anderen Blutsorten beigemengt, eine mächtige Schutzwirkung gegenüber der erythrolytischen Kraft des Bienengiftes zu entfalten vermag. (Vergl. die Beobachtungen von Sachs über die hämolytische Wirkung des Kreuzspinnengiftes.)

Auf die unverletzte Haut appliziert, vermag das Bienengift keine Wirkung zu entfalten. Wird dagegen ein Tröpfehen einer Giftlösung in eine kleine Stich- oder Schnittwunde gebracht, so entsteht heftiger Schmerz, Quaddelbildung und ein bis über handtellergrosser Herd entzündlicher Rötung und Schwellung. Durch histologische Untersuchung stellte Langer fest, dass es sich um eine lokale Nekrose mit Hyperämie und Oedem in der Umgebung handle. — Uebrigens ist die Empfindlichkeit gegen Bienengift eine individuell sehr verschiedene. Es giebt Menschen, bei denen als Folge eines Bienstiches nur eine kleine Quaddel auftritt, während andererseits bei überempfindlichen Individuen sich die örtlichen Erscheinungen auf eine ganze Extremität erstrecken und sich auch Allgemeinerscheinungen, wie Schweissausbruch, Herzklopfen, Erbrechen, Diarrhöe, Ohnmachten hinzugesellen können. Es sind sogar Todesfälle bei Menschen und grossen Haustieren, wie Pferden, nach einem oder mehreren Bienenstichen bekannt geworden\*). Eine häufige Folgeerscheinung von Bienenstichen ist das Auftreten einer Urticaria.

Langer sah bei einem 4500 Gramm schweren Hund nach intravenöser Injektion von 6 ccm einer 1,5 prozentigen Giftlösung (auf genuines Gift berechnet) alsolad allgemeine klonische Zuckungen mit Trismus, Nystagmus und Emprosthotonus auftreten und das Tier schnell unter Respirationsstillstand zugrunde gehen.

Bei Bienenzüchtern, die reichlichen Bienenstichen ausgesetzt sind, tritt nach einer Reihe von Jahren in der Mehrzahl der Fälle eine Herabsetzung der Empfindlichkeit gegen das Bienengift ein; seltener bleibt

diese relative Immunität ganz aus.

Interessante Versuche von *Phisalix* <sup>26</sup>) haben ergeben, dass zwischen Hymenopteren- und Schlangengift ein gewisser Antagonismus besteht, insofern es gelingt, Tiere mit Hülfe des ersteren gegen das letztere immun zu machen. Durch Maceration von Wespen mit Glycerin erhält man eine Flüssigkeit, die, Kaninchen subkutan injiziert, nur ein lokales Oedem hervorruft. Durch eine solche Injektion wird aber eine, je nach der Dosis mehr oder minder lang anhaltende, Immunität gegen Viperngift hervorgerufen, derart, dass ein so behandeltes Kaninchen die mehrfache tödliche Dosis von Viperngift ohne Schaden verträgt. Phisalix stellte fest, dass die immunisierende Substanz durch Erhitzen auf 120° nicht zerstört und durch Porzellanfilter teilweise zurückgehalten wird, in Alkohol löslich ist und weder als ein Eiweisskörper noch als ein Alkaloïd angesehen werden kann.

#### 3. Ameisen.

Giftap parat

a) Manche Ameisen sind mit einem dem Bienenstachel analogen Giftapparate versehen (so z. B. Myrmica rubra). Anderen, wie der Gattung Formica, fehlt der Giftstachel; diese beissen mit ihren Mandibeln, krümmen dann den Hinterleib nach vorn und spritzen das Gift am After befindlicher Giftdrüsen in die Bisswunde. Bei Berührung eines Ameisennestes kann man die Ausspritzung des Sekretes als einen feinen Sprühregen wahrnehmen.

Die Verletzungen durch einheimische Ameisen haben nur eine sehr geringfügige lokale Entzündung zur Folge. Dagegen werden die durch gewisse tropische Ameisenarten zugefügten Verletzungen als sehr schmerzhaft geschildert und von manchen Reisenden mit Skorpionstichen verglichen, umsomehr, als sich den heftigen lokalen Symptomen auch Allgemeinerscheinungen hinzugesellen können, wie Frostanfälle. Ohnmachten und dergl. Auch wurden lancinierende, gegen den Rumpf ausstrahlende Schmerzen und vorübergehende Lähmungen beobachtet [vergl. Husemann 19)].

b) Die morphologischen Verhältnisse des Giftapparates der Ameisen wurden von Meinert, Dewitz, Leydig, Forel 39) u. A. genau studiert. -Was die chemische Natur des Giftsekretes betrifft, ist dasselbe durch einen grossen Gehalt von Ameisensäure ausgezeichnet, welchem Umstande ja diese Säure ihren Namen verdankt. Man hielt sich umsomehr

Ameisensäure

<sup>\*)</sup> Eine Zusammenstellung älterer Angaben über die physiologische Wirkung des Bienengiftes findet sich bei Orfila17) und Husemann 19).

für berechtigt, diese Säure als den eigentlichen wirksamen Giftstoff der Ameisen zu betrachten, als konzentrierte Ameisensäure auf, die Haut gebracht, nach einiger Zeit thatsächlich brennenden Schmerz, Schwellung und Rötung erzeugt und, innerlich genommen, heftige Intoxikationserscheinungen hervorruft.

Die Ameisensäure scheint zuerst im Jahre 1670 von Samuel Fischer beschrieben worden zu sein. Marggraf<sup>28</sup>) berichtet 1761: "Ich hatte den von den Ameisen separierten sauren Liquorem in eine gläserne Retorte gethan und nach vorgelegten Recipienten mit gelindem Feuer abdestilliert. So erhielt ich einen recht sauer riechend und schmeckenden Liquorem acidum. Dieses Saure derer Ameisen nun effervescieret mit allen beiden Salibus alkalinis und macht mit beiden ein Sal medium".

Die Säure wurde von Arvidson und Ochrn 29), von Hermbstädt 30), der ein besseres Darstellungsverfahren angab, sowie von Richter 31) genauer studiert. Foucroy und Vauquelin 32) hielten die Ameisensäure für identisch mit der Essigsäure und glaubten, dass das saure Sekret der Ameisen neben der letzteren noch Apfelsäure enthalte. Die bereits früher von Deyeux ausgesprochene Annahme einer Identität der Ameisenund Essigsäure wurde von Sücrsen 33) und später von Gehlen 34), der die Ester und Salze beider Säuren genau miteinander verglich, widerlegt. Berzelius 35) analysierte das ameisensaure Blei; Döbereiner und Göbel 36) beobachteten die charakteristische Zersetzung der Ameisensäure durch konzentrierte Schwefelsäure. Schliesslich analysierte Liebig 37) die Quecksilber-, Aluminium- und Zinnsalze der Ameisensäure; er beobachtete die Bildung der Säure bei der Destillation verschiedener organischer Substanzen mit Braunstein und Schwefelsäure, nachdem sie bereits von Döbereiner auf diesem Wege aus Zucker gewonnen worden war; er stellte ferner wasserfreie Ameisensäure her und lehrte ihre wichtigsten Verhältnisse kennen.

Um die Säure aus Ameisen darzustellen, verfährt man derart, dass man die Ameisen zerstösst und der Destillation unterwirft. Das Destillat wird mit Kali, Natron, Kupferoxyd oder Bleioxyd übersättigt und eingedampft. Das erhaltene ameisensaure Salz wird umkrystallisiert und dann wiederum mit verdünnter Schwefelsäure destilliert (Arvidson, Hermbstädt, Richter, Süersen, Berzelius).

Gehlen neutralisierte zunächst den Ameisensaft mit kohlensaurem Kali, fällte mit schwefelsaurem Eisenoxyd aus, beseitigte im Filtrate das überschüssige Eisensalz durch Kaliumkarbonat und nahm erst dann die Destillation bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure vor [vergl. Gmelin 38)].

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Ihre Salze sind in Wasser löslich und meist krystallisierbar. Da die Ameisensäure eine Aldehydgruppe enthält (— sie kann als das Alde-

leicht unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms oxydiert, wobei sie in Kohlensäure und Wasser zerfällt. Sie wirkt reduzierend auf Quecksilberchlorid (unter Abscheidung von Quecksilberchlorür und von metallischem Quecksilber), sowie auf Silberlösung. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxydgas und Wasser. Wird ein trocknes Formiat (ameisensaures Salz) mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so bemerkt man den charakteristischen rumartigen Geruch des

Н

Ameisensäureäthylesters | . Mit Eisenchlorid versetzt, geben  $COO(C_9H_5)$ 

Formiate eine rotgefärbte Lösung.

Die angegebenen Reaktionen im Vereine mit der Flüchtigkeit ermöglichen die Auffindung der Ameisensäure in tierischen Geweben. Bezüglich genauerer Angaben über das chemische Verhalten der Ameisensäure sei hier auf die Lehr- und Handbücher der organischen Chemie verwiesen [Gmelin 38) Beilstein 42) V. Meyer und Jakobson 43) etc.].

Trotzdem das von gereizten Ameisen ausgespritzte Gift schr viel freie Säure enthält, findet man auffallenderweise, dass in den Nestern von Myrmica rubra alkalische Reaktion herrscht. Nach Janet 14 rührt dies davon her, dass bei der genannten Ameisenart ein System von Hautdrüsen, die ein alkalisches Sekret liefern, auffallend stark entwickelt ist. Es scheint, dass die Ameisensäure ihren Produzenten selbst schädlich ist und dass dem alkalischen Sekrete der Hautdrüsen die Aufgabe zufällt, die von der Giftdrüse ausgespritzte Säure zu neutralisieren.

Natur des Ameisengiftes

c) Was nun das eigentliche Gift der Ameisen betrifft, ist man berechtigt, die Identität desselben mit der Ameisensäure stark in Zweifel zu ziehen, trotzdem exakte, von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Untersuchungen nicht vorzuliegen scheinen. Ueberall dort, wo man die Ameisensäure für die Giftwirkung eines Sekretes verantwortlich gemacht hat, konnte diese Annahme einer strengeren Kritik nicht standhalten. Für den Fall der Prozessionsraupen und des Bienengiftes wurde dies im vorstehenden ausführlich auseinandergesetzt. Es gilt aber auch für pflanzliche Sekrete, nämlich für den Inhalt der sogenannten Brennhaare. Lange Zeit hindurch zweifelte niemand daran, dass die Ameisensäure das wirksame Prinzip derselben sei. Dann untersuchte aber Vogel 40) die Brennhaare der ostindischen Juckbohne (Negretia puriens) und fand darin nur sehr geringe Mengen Ameisensäure und später hat Haberlandt 41) sichergestellt, dass das Gift der Brennessel (Urtica dioica) nicht Ameisensäure ist, sondern eine Substanz, die sich hinsichtlich mancher ihrer Eigenschaften den umgeformten Enzymen anschliesst. Wenn man auch allenfalls die harmlosen Symptome, welche eine Verletzung durch einheimische Ameisen nach sich zieht, auf die Reizwirkung der in die Wunde ergossenen konzentrierten Säure zurückführen könnte, so gilt dies sicherlich nicht für die Allgemeinerscheinungen, die im Gefolge einer Läsion durch gewisse exotische Ameisen unter Umständen beobachtet wurden. Man geht also schwerlich fehl, wenn man das Gift der Ameisen als eine ihrer Natur nach unbekannte Substauz bezeichnet.

Anschliessend möge noch eine kurze Bemerkung über einige giftige oder angeblich giftige Insekten, die anderen Ordnungen angehören, Platz finden.

Manche Orthopteren produzieren stark riechende für kleine In-Orthopteren sekten schädliche Sekrete, so die Schabe, Blatta\*\*) [Kulwetz 47] und der Ohrwurm (Forficula). Das Sekret des Letzteren riecht nach

Phenol und Kreosot [de Varigny 49)].

Aehnliches gilt auch für manche Hemipteren. Nach Kulwetz 49) Hemipteren kann man die flüchtigen Riechstoffe der Wanze (Acanthia) dazu benützen, um Insekten zu töten, einfach indem man lebende Wanzen in die verschliessbare Fanggläser wirft. Bekanntlich hat der Biss dieser Tiere zuweilen empfindliche Schwellungen zur Folge, ebenso wie derjenige der Wasserskorpione (Nepa, Naucoris, Ranatra) und der Rückenschwimmer (Notonecta). Ob es sich hier um spezifische Gifte, oder um die Folgen rein mechanischer Läsionen handelt, wie es Husemann 19) annimmt, mag einstweilen dahingestellt bleiben. Nach Arnaud und Brogniart wird eine Cikadenart, Hyechys sanguinolenta, von den Chinesen als ein kräftig wirksames Vesicans benutzt; doch vermochten die genannten Forscher darin kein Cantharidin nachzuweisen. Wie oben erwähnt, fund Fabre 14) im Organismus aller darauf hin untersuchten Insekten epispastisch wirksame Substanzen.

Was die Dipteren betrifft, so ist es ja zur Genüge bekannt, dass Dipteren Mücken und Mosquito's, Stechfliegen und Bremsen durch ihren Biss ödematöse und erysipelatöse Hautschwellungen erzeugen und an manchen Orten zu einer schweren und geradezu unerträglichen Plage für Menschen und Tiere werden können\*). Man wird Husemann 19) schwerlich Recht geben können, wenn er annimmt, dass es sich hier nicht um spezifische Gifte handelt, sondern nur um rein mechanische Reizeffekte. schwere Folgezustände allerdings nicht auf das Insektengift, sondern auf Uebertragung von Milzbrand, septischer Stoffen etc. durch den Stich zu beziehen sind, ist zweifellos festgestellt. Bekanntlich haben ja auch neuere Forschungen gezeigt, welche wichtige Rolle die Mücken bei der

Uebertragung der Malaria spielen.

Eine besondere Erwähnung erfordert noch die südafrikanische Tsetsefliege (Glossina morsitans). Nach Angaben von Oswell, Andersen, Quain, Livingston u. A. ist der Stich dieser Fliege, die etwas kleiner ist als die einheimische Stubenfliege, ausserordentlich gefährlich und richtet unter den Viehherden die grössten Verheerungen an. Drei bis vier Fliegen sollen imstande sein, einen Ochsen oder ein Pferd zu töten; Menschen werden dagegen durch den Biss nicht affiziert (vergl. Husemann 19). Der letztere Umstand, zusammengehalten mit der Thatsache, dass der Tod der gestochenen Tiere oft erst nach Monaten eintritt, machte die ursprüngliche Annahme, dass es sich um eine direkte Giftwirkung handle, wenig wahrscheinlich. Bruce 46), der kürzlich als Surgeonmajor in Südafrika im Auftrage der Regierung die durch die Tsetsefliege hervorgerufene Krankheit studierte, fand auch wirklich, dass die Fliege nicht giftig ist und nur als Krankheitsüberträgerin dient. Im Blute aller verendeten Tiere fanden sich grosse Mengen eines para-

<sup>\*)</sup> Vergl. Linstow. Die Gifttiere. Berlin 1899, p. 104—105.
\*\*) Nach Vinson [Compt. rend. Soc. Biol. (3), 4, 1862, p. 184—186] findet sich auf der Insel Réunion eine Art von Blatta (B. americana), die ein stark ätzend wirkendes Sekret produziert. Es genügt ein Glas, auf dessen Rand ein solches Tier längere Zeit herumspaziert ist, an die Lippen zu bringen, um eine Herpeseruption hervorzurufen.

sitischen Flagellatten. Bruce hält denselben für die Art Trypanosoma Evansi, welches Infusorium in Indien eine als eine "Surra" bezeichnete Krankheit hervorrufen soll.

### Litteratur.

### a) Lepidopteren.

- 1) Réaumur, Des chenilles qui vivent en société. Mémoires pour servir à l'histoire des insectes, II, 1756, p. 179 (citiert nach Morren, s. u.).
- 2) M. B. Brockhausen, Beschreibung der europäischen Schmetterlinge, 3, 1790, p. 140.
- 3) J. Th. Ch. Ratzeburg, Die Forstinsekten, 2. Teil. 1840, p. 57-58.
- 4) Ch. Morren, Observations sur les moeurs de la processionnaire et sur les maladies qu'occasionne cet insect malfaisant. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 1848, 1. Série, Bd. 15, 2. Teil, p. 132-144.
- 5) Will, Ueber die Prozessionsraupe und die Ursache ihrer schädlichen Einwirkung auf die Haut. Froriep's Notizen, III. Folge, Bd. 7, 1848, p. 145. Bullet. Akad., München 1849.
- 6) Potton, Recherches et observations sur le mal de vers ou mal de bassine, eruption vesico-pustuleuse qui attaque exclusivement les fileuses de cocons de vers à soie. Ann. d'hygiène, 49, 1853, p. 245-255.
- 7) G. Melchiori, Die Krankheiten an den Händen der Seidenspinnerinnen. Ann. univers., Aprile 1857 (cit. nach Schmidt's Jahrbücher, 96, 1857, p. 224-226).
- 8) Th. Goossens, Des chenilles urticantes. Annales de la Soc. entomol. de France (6), Bd. 1, 1881, p. 231-236 und (6) Bd. 6, 1886, p. 461-464.
- 9) C. Keller, Die brennenden Eigenschaften der Prozessionsraupen. Kosmos, 7. Jahrg., Bd. 13, 1883, p. 302-306.
- 10) E. B. Poulton, The secretion of pure aquous formic Acid by Lepidopterous Larvae for the purpose of defence. Report of the 57. Meeting of the Brittish Assoc. for Advance of Science, 1887, p. 765. Vergl. auch Transact. Entomol. Soc. London 1886.
- [1] Denham, The acid secretion of Notodonta concinna. Insect Life, Washington, 1, 1888, p. 143 (cit. nach Zool. Jahresber., 1889, Arthrop. 6).
- 12) Th. Husemann, Tierische Gifte. Eulenburg's Realencyklopädie, 2. Aufl., Bd. 19, 1889, p. 610.
- 13) Laudon, Einige Bemerkungen über die Prozessionsraupen und die Aetiologie der Urticaria endemica. Virch. Arch., 125, 1891, p. 220-238.
- 14) H. J. Fabre, Un virus des Insectes. Ann. des sciences natur. (8), Bd. 6, 1898, p. 253--278.
- 15) O. H. Latter, The prothoracic gland of Dicranura vinula etc. Transact. entomolog. Soc. London, 1897, p. 113--125 (cit. nach Journ. Royal Microsc. Society, 1897, p. 377).

#### b) Bienen und Wespen.

- 16) Brandt u. Ratzeburg, Medizinische Zoologie, p. 198 (cit. nach Langer, s. u.).
- 17) Orfila, Traité des Poisons, Bd. 2, 1818, p. 502-505.
- 18) P. Bert, Venin d'Abeille Cyclope (Apis nolana). Gazette médicale de Paris, 1865, p. 771.
- 19) Th. u. H. Husemann, Handbuch der Toxikologie. Berlin 1867, p. 257-276.
- 20) Doenhoff, Bienenzeitung, 14, No. 17 (cit. nach Langer, s. u.).
   21) G. Carlet, Sur le venin des Hymenoptères et ses organes sécréteurs. Comptes rendus, 98, 1884, p. 1550-1551. Vergl. auch Bull. de la Soc. entomol. de France, 4, p. CVIII—ČX.
- 22) Müllenhoff, Apistische Mitteilungen. Archiv für Anatomie u. Physiol., 1886, p. 382 <del>---</del>386.
- 23) G. Carlet, Du venin des Hymenoptères à aiguille lisse et de l'existence d'une chambre
- à venin chez les Mellifères. Compt. rend., 106, 1888, p. 1737—1740.

  24) G. Bouchet, De l'action du venin des hymenoptères sur le lézard gris des murailles. Compt. rend. Soc. Biol., 1890, p. 14.
- 25) J. Langer, Ueber das Gift der Honigbiene. Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmak., 38, 1896, p. 381-396.

- 26) C. Phisalix, Antagonismus entre le venin des Vespides et celui de la Vipère; le premier vaccine contre le second. Compt. rend. Soc. Biol., 1897, p. 1031. Vergl. auch Bull. Mus., Paris 1897, p. 318—320. Compt. rend., 125, p. 977—979.
  27) J. Langer, Der Aculeatenstich. Festschrift zu Ehren von Filipp Josef Pick. Wien,
- Leipzig, W. Braumüller, 1898. Vergl. auch: Bienengift und Bienenstich. Sitzungsberichte d. naturw.-med. Vereins Lotos, Prag (2), 19, 1899, p. 291-310.
  - Abschwächung und Zerstörung des Bienengiftes. Archives internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie, Vol. 6, 1899, fasc. III et IV.

#### c) Ameisen.

- 28) Marggraf, Observationes von einem in den Ameisen befindlichen auspresslichen Oele, wie auch einige mit deren Acido angestellte Versuche. Chymische Schriften, Berlin 1761, I, p. 340.
- 29) Arvidson u. P. Oehrn, Dissertatio de acido formicarum. Lipsiae 1777. Uebersetzt in Baldinger's neuem Magazin für Aerzte, Bd. 2, 2. St., p. 102-129 (citiert nach Gehlen, s. u.).
- 30) Hermbstädt, Einige Bemerkungen über die Bereitung der Ameisensäure. Chemische Annalen von Lorenz v. Crell, 2, 1784, p. 209.
- 31) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, 1796, St. 6, p. 135-154 (citiert nach Gehlen, s. u.).
- 32) Fourcroy u. Vauquelin, Sur la nature chimique des fourmies et sur l'existence de deux vegetaux dans ces insectes. Ann. du Musée d'Histoire natur., 1, 1802, p. 333.
- 33) J. F. Süersen, Ueber die Verschiedenheit der Amelsensäure von der Essigsäure. Allg. Journ. der Chemie von Gehlen, 4, 1805, p. 3-16.
- 34) A. F. Gehlen, Bemerkungen über die Eigentümlichkeit der Ameisensäure. Beiträge zur Chemie u. Physik von Schweigger, 4, 1812, p. 1-41.
- 35) Berzelius, Extrait d'une Lettre de M. Berzelius sur l'analyse de l'acide formique. Ann. de Chemie et de la Physique, 4, 1817, p. 109.
- 36) Döbereiner, Ueber die chemische Konstitution der Ameisensäure; ferner: Aus einem Briese des Herrn Dr. Göbel zu Jena an Döbereiner. Journ, f. Chemie u. Physik
- von Schweigger, 32, 1821, p. 344—347.
  37) J. Liebig, Ameisensäure und ameisensaure Salze. Liebig's Annalen, 17, 1836, p. 69 -75 (Auszug aus dem Handwörterbuch der Chemie von Poggendorff und Liebig).
- 38) Gmelin, Handbuch der Chemie, 4, 1848, p. 226.
- 39) A. Forel, Der Giftapparat und die Analdrüsen der Ameisen. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, Bd. 30, Supplement, 1878, p. 28.
- 40) Vogel, Ueber Ameisensäure. Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften in München. Mathem.-phys. Klasse, 12, 1882, p. 344-355. 41) G. Haberlandt, Zur Anatomie und Physiologie der pflanzlichen Brennhaare. Sitzungs-
- berichte der Wiener Akademie, 93, I, 1886, p. 130. 42) F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., I, 1893, p. 392.
- 43) V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1893, p. 313-319. 44) Ch. Janet, Système glandulaire tégumentaire de la Myrmica rubra. Paris 1898.
- 45) L. Lungershausen, Die Verteidigungsmittel der Insektenwelt. Das Ausland, 43, 1870, p. 984—992.
- 46) Arnaud u. Brogniart, Sur une Cigale vésicante de la Chine et du Tonkin. Compt. rend., 106, p. 607-609.
- 47) K. Kulwetz, Ueber die Hautdrüsen der Orthoptera u. Hemiptera Heteroptera. Arb. aus dem zoolog. Laboratorium der Universität Warschau, 1897, p. 49-82
- (russisch; cit. nach Zool. Centralblatt, 1899, p. 90).
  48) D. Bruce, Tsetse fly disease or Nagana in Zululand. Bennett u. Davis, Fieldstreet, Durban (cit. nach Centralbl. f. Bakteriologie, 19, 1896, p. 955-977).
- 49) De Varigny, Les animaux chimistes. Revue scientifique, 4. Série, Bd. 14, 1900, p. 809-811. Uehersetzt in Umschau, 5, 1901, No. 19, 14. Mai.

## V. Giftige Coleopteren.

Blutaustritt mittel

1. Blutaustritt bei Coleopteren. Die Käfer besitzen ausser ihrem teidigungs-Chitinpanzer oft chemische Verteidigungsmittel sehr wirksamer Art. In sehr vielen Fällen handelt es sich um ekelbaft riechende oder ätzende Flüssigkeiten, die von Anal-, Speichel- oder Tegumentdrüsen abgesondert werden. Bei zahlreichen Käfern ist es aber nicht ein Drüsensekret, dem die Rolle einer chemischen Waffe zufällt, sondern merkwürdiger Weise das Blut als solches, welches aus Lücken der Hautdecken an die Oberfläche tritt und vermöge der darin enthaltenen schädlichen Stoffe Raubtieren gegenüber eine Schutzwirkung entfaltet. Berührt man einen der mit dieser Schutzeinrichtung versehenen Coleopteren, so stellt er sich tot, um solche Verfolger, die sich nur von lebender Beute nähren, durch seine Unbeweglichkeit zu täuschen. Gleichzeitig sieht man Flüssigkeitstropfen aus dem Munde oder aus den Femorotibialgelenken oder aber aus den Ansatzpunkten der Elytren austreten, und diese Flüssigkeit ist es eben, die vermöge der in ihr enthaltenen scharfen und schädlichen Stoffe ein sehr wirksames Verteidigungsmittel bildet.

> Diese Erscheinung ist seit langer Zeit bekannt.  $Virey^2$ ) (1813) beobachtete, dass der gelbe Saft, den Meloëarten (so z. B. der sog. Maiwurm, Meloë majalis) sobald man sie angreift, aus den Beingelenken austreten lassen, ein "scharfes Harz" enthalte und wies darauf hin. dass diese Käfer in manchen Gegenden, so in Catalonien, als Vesicantien medizinischen Zwecken dienen. Auch konnte die Thatsache nicht unbeachtet bleiben, dass gerade die spanischen Fliegen und ihre zahlreichen Verwandten aus der Familie der Canthariden, die bekanntlich seit dem grauen Altertum zur Bereitung blasenziehender Präparate dienen, die merkwürdige Erscheinung des Flüssigkeitsaustrittes aus den Gelenkspalten in ausgezeichneter Weise zeigen.

> Es lag daher der Gedanke nahe, dass die an die Oberfläche gelangende Flüssigkeit den charakteristischen wirksamen Bestandteil der Canthariden, das Cantharidin, gelöst enthalte und diesem Gifte ihre Schutzwirkung verdanke. Bretonneau 7) sprach sich in Bezug auf gewisse Mylabrisarten bereits im Jahre 1828 in diesem Sinne aus.

> Die Ansicht, dass die austretende Flüssigkeit nicht ein Drüsensekret, sondern Blut sei, wurde (1859) von Leydig 21) vorgebracht. Dieser ausgezeichnete Forscher untersuchte mikroskopisch die erwähnten Tropfen bei Arten von Coccinella, Timarcha und Meloë und fand, dass darin die charakteristischen zelligen Formelemente des Blutes enthalten Diese Angabe fand zunächst keine besonders freundliche Auf-Magretti<sup>47</sup>), de Bono <sup>55</sup>) und später auch noch Beauregard legten dagegen Protest ein und hielten daran fest, die Flüssigkeit sei nichts anderes als das Sekret kleiner hypodermaler Drüsen. Angaben Leydig's erwiesen sich aber, wie namentlich die gründlichen Arbeiten Cuénot's 57. 66, 70) gezeigt haben, als durchaus richtig (vergl. auch Pórter 67), Lutz 68), Isquicrdo 69)].

> Nach Cuénot 70) wurde die Erscheinung des reflektorischen Blutaustrittes ("Saignée reflexe") bei nachstehenden Käfern beobachtet:

Chrysomeliden: Timarcha, Galeruca, Megalopus.

Coccinelliden: Coccinella, Halyzia, Anatis, Chilocorus, Adalia, Eriopis.

Vesicantien: Meloë, Lytta, Epicauta, Nematognatha, u. s. w.

Nach Porter 67) scheinen auch gewisse Carabiden über ähnliche Einrichtungen zu verfügen. Jedoch auch bei Vertretern anderer Insektenordnungen werden analoge Erscheinungen beobachtet; so nennt Cuénot

die Orthopteren Eugaster\*) und Ephippiger.

Es frägt sich nun, in welcher Art der Blutaustritt zustande kommt. Mechanis-Cuénot, der die reflektorische Blutung nicht nur durch Berührung und Reizung, sondern auch durch vorsichtiges Chloroformieren hervorzubringen vermochte, meinte, die Flüssigkeit im Körper der betreffenden Käfer werde durch Kontraktion des Abdomens unter starken Druck gesetzt, worauf sie die Cuticula an den Stellen des geringsten Widerstandes sprengt und nach aussen gelangt. Demgegenüber macht Lutz 68) die Ansicht geltend, der Blutaustritt aus den Gelenken erfolge nicht nach vorausgegangener Ruptur der Cuticula; es handle sich vielmehr um präformierte Spalten in den Gelenkhäuten, durch die das Blut bei starker Kontraktion des Abdomens und der Flexoren der Tibia willkürlich herausgepresst werden kann.

Man konnte sich nun leicht davon überzeugen, dass das austretende Blut wirklich die Rolle einer chewischen Schutzwaffe spielt.

Cuenot brachte Adimonien mit einer Eidechse in einen Behälter des Blutes zusammen. Die Eidechse nahm eines der Insekten sogleich ins Maul. Dieses liess nun einen grossen Tropfen einer gelben Flüssigkeit austreten. Die Eidechse liess ihre Beute sogleich fallen, rieb das Maul heftig gegen den Boden, um sich von der Flüssigkeit zu befreien und liess weiterhin die Adimonien in Ruhe.

Cuénot brachte ferner Maulwurfsgrillen (Gryllotalpa vulgaris) mit Individuen von Carabus auratus zusammen. Im allgemeinen wurden die Grillen von den Käfern sogleich angegriffen und schnell gefressen. Nun wurde aber das Abdomen einer Grille mit dem Blute von Meloë proscarabaeus bestrichen. Trotzdem die Käfer lange vorher gehungert hatten, liessen sie nun drei Tage lang die Grille unversehrt; sie griffen dieselbe zwar wiederholt an, so oft aber ein Carabus seinen Mund mit der Haut der Grille in Berührung brachte, entfernte er sich sogleich schleunigst. Am dritten Tage allerdings wurde die Grille doch aufgefressen.

Ein Laubfrosch, der eine Timarcha ins Maul genommen hat, wirft sie, nach Cuénot's Beobachtung, sogleich wieder aus, streckt die Zunge weit heraus und wischt sie am Grase ab, als wenn sie veräzt worden wäre. - Aehnliche Beobachtungen wurden an Coccinelliden,

<sup>\*)</sup> Vosseler (Biologische Mitteilungen über einige Orthopteren aus Oran. Jahrhefte des Vereins für vaterl. Naturkunde, Stuttgart, Bd. 49, 1893, p. 94) berichtet über die eigenartige Verteidigungsmethode von Eugaster folgendes. "Wenn Eugaster sein Leben bedroht und die Flucht in sein Versteck abgeschnitten sieht, stellt er sich, wie ein geübter Schütze, in Position und zielt mit den Beinen in der Richtung der drohenden Gefahr. Ehe sichs der Sammler versieht, treffen auf 40 ja 50 cm Entfernung zwei kräftige Strahlen einer gelbbraunen Flüssigkeit die beutegierige Hand. Dieselbe wirkt nach *Finot* und *Bonnet* ätzend und ist vor allem auf Schleimhäuten unangenehm." Auch Vosseler hält die Flüssigkeit für ausgespritztes Blut.

an Meloë-Arten(Beauregard) und an anderen Käfern mehrfach gemacht, derart, dass man an der Schutzwirkung des Blutes in diesen Fällen wohl nicht zweifeln kann.

Was nun die chemische Natur der Schutzkörper betrifft, wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass dieselben je nach der Insektengattung sehr verschieden sein dürften. So besitzt das Blut der Coccinellen einen sehr starken und unangenehmen Geruch [Cuénot 66]]. Das Blut von Timarchen ist zwar geruchlos, besitzt aber einen, der Zunge lange anhaftenden, adstringierenden Geschmack und ist, nach De Bono's 55) Angaben, so giftig, dass es nicht nur Frösche, sondern auch Meerschweinchen und Hunde schnell durch Herzstillstand tötet.

Besser unterrichtet ist man über den giftigen Bestandteil des Blutes von Käfern aus der Gruppe der Canthariden, das "Cantha-Cantharidin" id in", und von diesem Giftstoffe, von seiner Verbreitung, sowie von seinem chemischen und physiologischen Verhalten soll nun ausführlicher die Rede sein.

> 2. Toxikologisches über Canthariden. Die Anwendung gewisser Käferarten, namentlich aber der in Süd- und Mitteleuropa sehr verbreiteten Lytta vesicatoria zu medizinischen Zwecken, ist eine uralte. Bereits in den medizinischen Schriften der Griechen und Römer finden sich zuhlreiche Angaben über die "Blasenkäfer" und ihre therapeutischen Wirkungen; im Mittelalter sowie auch noch in der Neuzeit spielten die aus Canthariden gewonnenen pharmaceutischen Präparate eine so bedeutende Rolle und der Gebrauch sowie insbesondere der Missbrauch derselben war ein so gewaltiger, dass die toxikologische Litteratur über diesen Gegenstand einen ausserordentlich grossen Umfang angenommen hat und ein detailliertes Eingehen auf dieselbe an dieser Stelle ausserhalb des Bereiches aller Möglichkeit liegt. Es muss hier auf die Handbücher der Pharmakologie und Toxikologie sowie auf die zahlreichen, den Gegenstand behandelnden Monographien verwiesen werden [vergl. Orfila 8), Cloquet 5), Schroff 17), Ferrer 19), Wernher 28), und Bonfanti 26), Radecki 33), Huscmann 34), Katter 48), Bernatzik und Vogel 62), Gigli 63) u. s. w., insbesondere aber die umfangreiche, mit einem vorzüglichen Litteraturverzeichnis versehene Monographie von Galippe (5)].

> Hier dürfte es genügen, die wesentlichsten Momente, durch welche die Wirkung des Cantharidins und seiner Präparate auf den tierischen

Organismus charakterisiert ist, kurz anzuführen.

Externe Applikation

Wird Cantharidin, z. B. in Form des gewöhnlichen offizinellen Blasenpflasters, auf die Haut gebracht, so rötet sich die betreffende Hautstelle im Verlaufe von einigen Stunden; dann hebt sich die Epidermis in Form kleiner Bläschen ab. Diese fliessen allmählich zu grösseren, von einer klaren gelben Flüssigkit erfüllten Blasen zusammen. Bei protrahierter Anwendung kommt es zu den Erscheinungen einer eitrigen Dermatitis. Das Cantharidin gelangt verhältnismässig leicht von der Haut aus zur Resorption, derart, dass sehr oft nach externer Applikation die Erscheinungen einer allgemeinen Intoxikation beobachtet werden.

Anwendung wendung von Cantharidin liegen in sehr grosser Zahl vor. So finden sich z. B. in *Brunct*'s Statistique criminelle allein für 1847 und einige

vorhergehende Jahre nicht weniger als 20 Giftmorde und Giftmordversuche mit Cantharidin angeführt [vergl. Husemann 34)]. Auch Selbstmorde mit Hülfe von "spanischen Fliegen" und den daraus gewonnenen Praparaten sind nicht selten. Ausserordentlich gross ist aber die Zahl jener Fälle, wo das Gift, einer bereits im Altertum allgemein verbreiteten Meinung folgend, eingenommen wurde, um als Aphrodisiacum zu dienen und wo sogenannte Medizinalvergiftungen durch unvorsichtige Anwendung desselben verursacht worden sind. Man bekommt eine Ahnung davon, wieviel Unheil von den Aerzten früherer Zeiten mit den Cantharidindroguen angerichtet worden ist, wenn man sich z. B. vergegenwärtigt, dass als Schutz gegen den Ausbruch der Tollwut die interne Anwendung von spanischen Fliegen "bis zu erfolgendem Blutharnen"

lange Zeit gang und gäbe war [vergl. Katter 48)].

Die Erscheinungen der Cantharidinvergiftung variieren selbstverständlich in hohem Grade, je nach der Menge und Form des eingenommenen Giftes. In erster Linie stehen die Symptome einer Entzündung des Verdauungstraktes: Gefühl von Brennen und Zusammenschnüren im Schlunde, Oesophagus und Magen, Erbrechen, Durchfall, Leibschmerzen, heftiger Durst, oft kombiniert mit Schlingbeschwerden, die sich zu einer Art von Wasserscheu steigern können. Eine sich zur Schwellung des Schlundes gesellende Laryngitis kann zu Atembeschwerden Anlass geben. Zu diesen Symptomen kommen früher oder später die Erscheinungen von Entzündungen im Bereiche des Urogenitaltraktes: Schmerzen in der Blase und der Nierengegend, Harndrang oder Harnverhaltung, oft schmerzhafte Erektionen bei Männern, Genitalblutungen bei Frauen, eiweiss- und bluthaltiger Urin etc. und weiterhin die Folgezustände einer schweren Nephritis. Bei besonders schweren Vergiftungen können Symptome von seiten des Nervensystems\*) im Vordergrunde stehen, wie Kopfschmerz, Schwindel, Delirien, Trismus, allgemeine Konvulsionen und Coma, und nach Aufnahme sehr grosser Dosen kann noch vor Eintritt gastroenteritischer Erscheinungen der Tod sehr schnell im Kollaps erfolgen.

Nach Applikation von Cantharidin direkt in den Blutstrom beobachtete Galippe 43) hochgradige, schnell den Tod herbeiführende Alterationen der Herz- und Respirationsthätigkeit. Bei der Sektion fanden sich Blutextravasate im Endocard, im Pericard und der Pleura, zuweilen blutige Infiltration der Leber und, bemerkenswerterweise, auch

Hämorrhagien und Ulcerationen in der Darmschleimhaut.

Das Cantharidin gehört zu den schon in kleineren Mengen wirksamen Giften. Nach Schroff<sup>17</sup>) genügt eine Dosis von 0,01 g, um bei einem Menschen eine Entzündung des ganzen Gastrointestinaltraktes und des uropoëtischen Systems hervorzurufen. Die tödliche Dosis für Menschen dürfte nach Ellinger 17) etwa 0,03 g betragen.

Bei Tieren begegnet man, in Bezug auf ihre Empfindlichkeit Cangegen das Gift, ausserordentlich grossen Unterschieden. Schon Bouchardat Immunität konstatierte durch Versuche an Fröschen, Fischen und Krebsen, dass

<sup>\*)</sup> Pinoy u. Mlle Densussianu (Compt. rend. Soc. Biol., 53, 1901, p. 101-102) glauben durch histologische Untersuchung der Organe cantharidinvergifteter Kaninchen gefunden zu haben, dass die anatomische Läsion des Centralnervensystems eine sehr wesentliche Rolle bei der Intoxikation spiele.

Kaltblütler gegen das Cantharidin sehr widerstandsfähig sind [vergl. Unter den Warmblütlern sind es namentlich der Igel und manche Vögel (Hühner, Schwalben) die sich, wie man seit langer Zeit weiss, einer hochgradigen Immunität gegen Cantharidin erfreuen und ohne Schaden eine gewisse Menge spanischer Fliegen verzehren können. Namentlich die Cantharidinimmunität des Igels hat in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit in crhöhtem Masse auf sich gelenkt, und wurde von Horvath 73), Lewin 74), Harnack 75) und neuerdings von Ellinger 77) von allgemein-pathologischen Gesichtspunkten aus zum Gegenstande interessanter Untersuchungen gemacht. Während ein Kaninchen nach einer Cantharidindosis von 0,002 g innerhalb einiger Tage zu Grunde geht und noch eine Gabe von 0,0001 g bei diesem Tiere Nephritis zur Folge hat, vermag ein Igel 0,02 g ohne Schädigung seiner Niere zu vertragen; die tödliche Dosis liegt für ihn erst bei etwa 0,1 g [Ellinger 77]]. Ellinger's quantitativen Analysen geht hervor, dass fast die gesamte Menge des einverleibten Cantharidins die Nieren in unverändertem Zustande passiert\*).

Verbreitung des Cantharidins

3. Verbreitung des Cantharidins. Ausser bei der spanischen Fliege, Lytta vesicatoria, aus der das Cantharidin von Robiquet 1) (1812) isoliert worden ist, findet sich dieser oder zum mindesten ein ähnlicher Giftstoff auch noch bei einer grossen Anzahl anderer Käferarten. Der Nachweis desselben (s. u.) wurde allerdings in vielen Fällen nur auf die physiologische Wirkung und etwa noch auf Lösungsverhältnisse gegründet, derart, dass keine Garantien dafür geboten sind, ob alles das, was als Cantharidin bezeichnet wird, auch wirklich als chemisch gleichwertig gelten kann. Nachdem das Cantharidin, kurz nach seiner Entdeckung, von Dana 4) auch in der sogen. Kartoffelfliege, Lytta vittata, und von Bretonneau 7) in Mylabris-Arten gefunden worden war, konnten späterhin noch zahlreiche Gattungen als cantharidinhaltig bezeichnet werden, so Meloë [Farines 8], Lavini und Sobrero 12]; Ripiphorus, Zonitis [Farines 8]; exotische Mylabris-Arten [Fonsangrives 14]; Epicauta [Courbon 15)]; Tetraonyx, Oenas, Lydus, Ceracoma Hycleus, Decatoma [Ferrer 19]; Dices, Sitaris, Lagorina [Beauregard 53)] etc. [vergl. auch Béguin 41)].

Wie oben erwähnt (s. o. Gift der Prozessionsraupen) hat Fabre eine in ihrer physiologischen Wirkung mit dem Cantharidin übereinstimmende Substanz im Harne sämtlicher daraufhin untersuchten Insekten (bei vielen Lepidopteren, einem Käfer, einem Hymenopteren und zwei Orthopteren) gefunden und als ein Stoffwechselendprodukt an-

gesprochen, das allen Hexapoden gemeinsam sein dürfte.

Sollten weitere Untersuchungen die Richtigkeit dieser Annahme und die Identität des betreffenden Ausscheidungsproduktes mit dem Cantharidin thatsächlich ergeben, so würde daraus hervorgehen, dass die "blasenziehenden" Insekten den anderen gegenüber nur hinsichtlich der Quantität des in ihnen angehäuften Giftes ausgezeichnet sind.

Lokalisation des Cantharidins im Körper der Käfer. Farine<sup>6</sup>) (1826) beobachtete, dass es ausschliesslich die Weichteile der

Lokalisation des Cantharidins im Körper der

<sup>\*)</sup> Nach Harnack 16) ist der Igel ausser gegen das Cantharidin auch gegen gewisse andere tierische Gifte (Schlangengift, Krötengift) relativ immun, nicht aber gegen pflanzliche Gifte.

spanischen Fliegen sind, denen die epispastische Wirkung eigentümlich ist. Aehnliches fand Courbon 15) bei Untersuchung verschiedener Arten von Lytta und Epicauta; die Chitinteile erwiesen sich ohne jeden Effekt; die Weichteile dagegen nicht nur des Abdomens und des Thorax, sondern auch des Kopfes und der Beine zeigten sich durchwegs wirksam. Auch die Arbeiten von Ferrer 19), Berthoud 20), Fumouze 36) und Lissonde 37) führten zu demselben Resultate. Es lag daher nahe, den Sitz des wirksamen Prinzips nicht in einem bestimmten Organ, sondern in der alle Gewebe durchtränkenden Flüssigkeit. dem Blute, zu suchen. Leidy 22) prüfte dasselbe auf seine physiologische Wirkung, indem er die Käfer anstach, oder aber, indem er jene Flüssigkeit, welche Lytta vittata, sobald man sie angreift, aus ihren Femorotibialgelenken austreten lässt, in Filtrierpapierstückehen auffing, dieselben auf seine Haut fixierte, und die Bildung von Pusteln beobachtete. Es ergab sich so, dass das wirksame Prinzip im Blute, und ausserdem nur in einem bestimmten Organe, nämlich in gewissen accessorischen Drüsen des Genitaltraktes, sowie, merkwürdigerweise, auch in den Eiern seinen Sitz habe, während sich die anderen isoliert geprüften Organe ohne jede Wirkung zeigten. Die Angaben Leidy's wurden von Beauregard 50, 58, 58) vollkommen bestätigt.

4. Darstellung des Cantharidins. Robiquet<sup>4</sup>) (1812) extrahierte Darstellung Canthariden mit kochendem Wasser, dampfte den Auszug ein, extrades Canthariden mit kochendem Alkohol, befreite die Lösung von Alkohol und schüttelte den so erhaltenen Rückstand mit Aether. Dieser hinterliess beim Eindunsten eine Substanz, die in kochendem Alkohol gelöst, sich beim Erkalten in Form gut ausgebildeter Krystalle abschied. Robiquet brachte eine kleine Menge davon auf den Lippenrand, worauf an der betreffenden Stelle kleine Blasen entstanden; er legte nun ein Pflaster auf die afficierte Stelle. Die Folge war, dass sich der äusserst wirksame Giftstoff im Fette löste und weiter verbreitete, derart, dass nachher die beiden Lippen des Entdeckers mit Blasen ganz bedeckt waren. Die Bezeichnung "Cantharidin" scheint von Thomas Thomson zuerst gebraucht worden zu sein [vergl. Procter 18]].

Thierry 10) macerierte zum Zwecke der Cantharidindarstellung die Käfer einige Tage lang mit Aether oder Alkohol. Beim langsamen Eindunsten der Lösung schied sich das Cantharidin krystallinisch ab und konnte durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol unter Beihilfe von Tierkohle vollkommen farblos erhalten werden.

Man kann sich zur Extraktion des Cantharidins aus den Käfern der verschiedensten Lösungsmittel bedienen. Alkohol, Acther, Benzin, Chloroform, Essigäther u. s. w. Die beste Ausbeute liefert nach Galippe <sup>43</sup>) der Essigäther bei 35°.

Andere Darstellungsmethoden basieren auf der Thatsache, dass das Cantharidin mit Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen eingeht, die in Chloroform u. dergl. unlöslich sind. Man kann z. B. so vorgehen, dass man die gepulverten Canthariden mit Chloroform oder Aether erschöpft, das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand zur Beseitigung des Fettes mit Schwefelkohlenstoff auskocht. Das so entfettete rohe Cantharidin wird mit Aetzkali oder Magnesia eingetrocknet

und mit Chloroform gewaschen, wobei die Kali- bezw. Magnesiaverbindung ungelöst bleibt. Wird dann mit Säure übersättigt und neuerlich mit Chloroform extrahiert, so geht das nunmehr in Freiheit gesetzte Cantharidin in Lösung, scheidet sich beim Einengen ab und kann durch Umkrystallisieren aus heissem chloroformhaltigen Alkohol oder Essig-

äther gereinigt werden [vergl. Fehling 42)].

Auf dem gleichen Prinzipe beruht auch das Verfahren zum Nachweise der Gegenwart von Cantharidin in Organen. Dragendorff 54) Verfährt man am besten so, dass man die betreffenden Organe durch Erhitzen mit Natronlauge in Lösung bringt. Die Flüssigkeit wird mit Chloroform ausgeschüttelt, sodann mit Schwefelsäure übersättigt, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol von 95% gekocht, heiss filtriert, durch Eindampfen vom Alkohol befreit und neuerlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformauszug wird abgetrennt, das Lösungsmittel daraus durch Abdunsten vertrieben, der Rückstand schliesslich in heissem Mandelöl aufgenommen und auf seine blasenziehende Wirkung geprüft [vergl. auch Tichborne 27], Radecki 33], Husemann 34]].

Eigenschaften des Can-

5. Eigenschaften des Cantharidins. Das Cantharidin krystallisiert trimetrischen Tafeln [Marignac 16], Haushofer, Grewinck, Rennard 38)]. Der Schmelzpunkt, von Thierry 10) mit 210 0 angegeben, wurde bei genauerer Nachprüfung auf 218 0 korrigiert. Erhitzt man höher, so entstehen weisse Dämpfe, die sich an den Wänden des Gefässes in Gestalt glänzender Nadeln verdichten [Tierry 19]. Auf Grund der Analysen Regnault's 11) und der Molekulargewichtsbestimmungen Piccard's (s. u.) ist die quantitative Zusammensetzung durch die Formel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> gegeben.

Rennard 88) untersuchte, Bezug nehmend auf die einander widersprechenden Angaben von Ozanam, Procter 13), Warner 18) Orfila und Bluhm 30) die Flüchtigkeit der Cantharidins und fand, dass sich dasselbe nicht nur mit Wasserdämpfen, sondern sogar schon bei 60° mit Chloroformdämpfen verflüchtigen kann. Das Cantharidin ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol, sehr leicht in Chloroform, Essigäther und fetten Oelen. Es ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure und scheidet sich auf Wasserzusatz wieder ab. Von konzentrierter Ameisensäure wird es mit grosser Leichtigkeit aufgenommen [vergl. Thierry 10], Gmelin 24), Bluhm 20), Dictrich 52), Beilstein 72)].

Das Cantharidin verhält sich wie eine Säure und geht mit Basen Verbindungen ein. Es zersetzt die wässrige Lösung kohlensaurer Alkalien unter Austreibung von Kohlensäure. Die Salze des Cantharidins sind in Chloroform unlöslich. Die Verbindungen mit Alkalien, alkalischen Erden und Schwermetallen wurden von Bluhm 29), Masing 32, 40) und Dragendorff 35) eingehend studiert.

6. Konstitution des Cantharidins.  $Piccard^{44,45}$ ) fand, dass Cantharidin ( $C_{10}H_{12}O_4$ ) durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre auf 100° in eine isomere Verbindung, die Cantharsaure, übergeführt wird. Dieselbe ist eine starke einbasische Säure, die sich bei der Temperatur des siedenden Schwefels unter Verflüchtigung einer klaren aromatisch riechenden Flüssigkeit zersetzt. Erhitzt man ein Ge-

menge von Cantharsäure und Aetzkalk auf 400° und unterwirft das Destillat einer wiederholten Rektifikation, so erhält man eine konstant bei 134°—135° übergehende Substanz von terpentin- und kampherartigem Geruch, die an der Luft unter Sauerstoffaufnahme verharzt. Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben für dieselbe die Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>. Piccard <sup>46</sup>) stellte fest, dass dieser Kohlenwasserstoff, das Cantharen, durch Oxydation mit Salpetersäure zunächst in <sup>Cantharen</sup>

Orthotoluylsäure  $C_6H_4$  und bei weiterer Oxydation in Phthal-

säure  $C_6H_4$  Übergeht, und sprach daraufhin das Cantharen als

ein Ortho-Dihydroxylol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> CH<sub>3</sub> an. Durch Erhitzen von Cantha-

ridin mit Phosphorpentasulfid wurde auch direkt Orthoxylol  $C_6H_4$   $CH_3$ 

erhalten. Durch die schönen Untersuchungen Piccard's waren also bestimmte Anhaltspunkte für die Konstitutionsbestimmung des Cantharidins gewonnen worden. "Die Cantharidinderivate", sagt der genannte Autor, "sind in der Orthoreihe, was die Kampherderivate in der Pararcihe sind."

Homolka 51) fand, dass beim Erhitzen von Cantharsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink Kondensation unter Kohlensäureabgabe erfolgt und kommentierte diese Thatsache in folgender Weise: "Die im vorliegenden Falle beobachtete Kondensation einer aromatischen Karbonsäure mit Dimethylanilin unter Kohlensäureabspaltung zu einer Leukobasis ist eine allgemeine Eigenschaft der a-Ketonsäuren, welche darin ihre natürliche Erklärung findet, dass die Gruppe - CO - COOH unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in die Aldehydgruppe — COH übergeht, welche sich dann in der gewohnten Weise mit 2 Molekülen Dimethylanilin kondensiert." Homolka glaubte also, die Formel der Cantharsäure C10H19O4 weiter in C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O - CO - COOH auflösen zu können.

Der genannte Autor fand weiter, dass sich das Cantharidin mit Hydroxylamin (NH<sub>2</sub>·OH) unter Austritt von Wasser zu einem Oxim  $O_{\text{Imid}}$  und  $O_{\text{Imid}$ tharidin in Alkalien erst bei anhaltendem Erwärmen löst und deutete den Vorgang derart, dass er vermutete, das Cantharidin nehme dabei ein Molekül Wasser auf und gehe in das Alkalisalz einer neuen zweibasischen Säure, der Cantharidinsäure  $C_{10}H_{14}O_5$  über; beim Ansäuren zerfalle die Säure sogleich wieder in Wasser und in ihr Anhydrid, das Can-

tharidin.

Anderlini 56, 59, 61) fand im Anschluss an die Untersuchungen von Homolka, dass sich das Cantharidin beim Erhitzen mit Phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ ) und Essigsäure 50 % auf 140 mit dem ersteren zu einem (dem Oxim analogen) Hydrazon vereinigt:  $C_{10}H_{12}O_3(C_6H_5N_2H)$ ; dass ferner das Cantharidin beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 180° ein Imid C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>(NH) liefert. Der Imidwasserstoff lässt sich (durch Einwirkung von Alkyljodiden bei

Gegenwart von kohlensauren Alkalien) leicht durch Alkoholradikale (wie Methyl, Aethyl, Allyl, Phenyl) ersetzen; z. B.  $C_{10}H_{12}O_3(N \cdot C_2H_5)$ .

Aus dem Umstande, dass das Cantharidin mit Ortho-Phenylendiamin  $NH_2$  und Ortho-Toluylendiamin  $C_6H_3(CH_3)$   $NH_2$  unter Austritt  $NH_2$ 

von 2 Molekülen H<sub>2</sub>O reagiert, glaubte Anderlini<sup>64</sup>) folgern zu können, dass im Cantharidin 2 benachbarte CO-Gruppen vorhanden seien.

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 & CO \rightarrow \cdots \\ NH_2 & + | \\ CO \rightarrow \cdots \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} N = C \rightarrow \cdots \\ N = C \rightarrow \cdots \\ N = C \rightarrow \cdots \end{cases} + 2 H_2O.$$

Anderlini  $^{60,61}$ ) fand ferner im Verein mit Ghira, dass die Cantharsäure, die Piccard durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cantharidin erhalten hatte, auch durch Behandlung des letzteren mit Chlorsulfonsäure (HSO $_3$ ·Cl) entsteht. Durch Erhitzen von Cantharsäure mit Acetylchlorid erhielt er eine neue, dieser Säure sowie dem Cantharidin isomere Verbindung: das Isocantharidin  $C_{10}H_{12}O_4$ , das sich beim Kochen mit Wasser in eine beständige zweibasische Säure, die Isocantharidinsäure, verwandelt. Durch Reduktion von Cantharidin mit Natrium in alkoholischer Lösung erhielt Anderlini  $^{64}$ ) eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Spiegel 65) glaubte durch Einwirkung von Phenylbydrazin auf Cantharidin, ausser dem bereits von Anderlini beschriebenen Hydrazon, auch

noch ein Hydrazonhydrat C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> OH orhalten zu NH - NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

haben und bestätigte die Angabe des letztgenannten Autors, dass bei Nitrierung des Hydrazons die NO<sub>2</sub>-Gruppe nicht in den Cantharidinrest, sondern in den Phenylhydrazinrest eintritt. "Da die Entstehung des Orthoxylols und des Cantharens aus Cantharidin", sagt Spiegel, "auf eine ringförmige Gruppierung eines Teiles der Kohlenstoffatome hinweist, so liegt die Annahme eines völlig hydrierten aromatischen Kerns nahe, da für solche von Liebermann und mir\*) eine derartige Passivität gegen rauchende Salpetersäure nachgewiesen ist. Unter dieser Annahme ergiebt sich aber ganz zwanglos die allen sonst konstatierten Eigenschaften des Cantharidins gerecht werdende Formel

 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\\ \text{H}_2\text{C} \\ \text{H}_2\text{C} \\ \text{CH} - \text{CO} \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CO} \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array}$ 

Untersuchungen Kritik nicht standhalten. Dagegen wurde die Frage der Konstitution
H. Meyer des Cantharidins durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Hans
Meyer 71) in hohem Grade gefördert und, wie es scheint, zum Abschlusse gebracht.

Isocantharidin

<sup>\*)</sup> Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 22, p. 135 u. 779.

Die Gegenwart eines vollkommen hydrierten aromatischen Kerns konnte bestätigt werden. Sie wird durch die Thatsache sichergestellt, dass die Substanz selbst gegen Kochen mit Soda-Permanganat-

Lösung beständig ist.

Die Annahme, zu der die meisten Autoren gelangt waren, das Cantharidin sei ein Anhydrid, basierte auf der vermeintlichen Thatsache, dass sich die Substanz in kochendem Alkali nur langsam unter Bildung einer zweibasischen Säure löst. Nach H. Meyer ist aber in Wirklichkeit die Schwerlöslichkeit des Cantharidins in Alkalien einfach dadurch bedingt, dass es von wässrigen Laugen nur schwer benetzt wird. Verwendet man an Stelle der wässrigen eine alkoholische Lauge, so erfolgt die Lösung schon in der Kälte mit grosser Leichtigkeit. Durch Titration wurde ermittelt, dass nur eine freie Karboxylgruppe vorhanden ist. Die Formel des Cantharidins kann also aufgelöst werden  $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_{11}O_3 \cdot COOH$ .

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> · COOH.

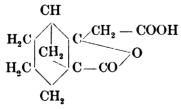
Durch Erhitzen des Cantharidins mit Methylalkohol, Kali und Jodmethyl auf 100 ° erhält man das schön krystallisierende Dimethylcantharidin. Es ergab sich nun die Frage, wo denn, da nur eine Karboxylgruppe vorhanden ist, die beiden Alkyle eingetreten sind. Die naheliegende Vermutung, es könnte ausser dieser Karboxylgruppe auch noch ein alkoholisches Hydroxyl verestert werden sein, musste zurückgewiesen werden, da die Gegenwart eines solchen Hydroxyls weder durch Acetylierung (nach *Liebermann* und *Hörmann*) noch durch Benzoylierung nachgewiesen werden konnte. Es spricht vielmehr alles dafür, dass neben dem freien Karboxyl ein Laktonring vorhanden sei,

der bei der Veresterung aufgespalten wird.

Eine Ketongruppe ist nicht vorhanden; die Derivate mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, die von früheren Autoren als Hydrazone und Oxime aufgefasst worden sind, müssen nach H. Meyer für Hydra-

zide und Oximide gelten.

"Diese Thatsachen", folgert H. Meyer, "zusammen mit der Beobachtung Piccard's, dass das Cantharidin unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung Orthodihydroxylol liefert, gestatten, eine Konstitutionsformel aufzustellen, welche allen bekannten Reaktionen desselben Rechnung trägt:



Das Cantharidin erscheint sonach als  $\beta$ -Lakton und teilt mit anderen derartigen Ringkörpern die Eigentümlichkeit, leicht Kohlensäure abzuspalten. Die immerhin auffallend grosse Beständigkeit dieses Viererringes erklärt sich daraus, dass die Laktongruppe gleichzeitig an dem Aufbau eines Sechserringes teilnimmt."

"Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird das Cantharidin in die isomere einbasische Cantharsäure verwandelt, deren Konstitution durch

das Schema

$$\begin{array}{c|c} CH \\ H_2C \\ \hline CH \\ CH \\ C \\ \hline CH_2 \\ \end{array}$$

auszudrücken sein wird."

Es handelt sich also um die Umlagerung eines Ringsystems höherer in ein solches geringerer Spannung. Die Cantharsäure enthält an Stelle des stark gespannten β-Laktonringes des Cantharidins ein fünfgliedriges System, einen y-Laktonring, und ist dementsprechend viel stabiler als Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Cantharidin nach einer Modifikation des Verfahrens von Anderlini und Ghira gelingt es leicht, die Umwandlung fast ohne Bildung von Nebenprodukten in glatter Weise zu bewerkstelligen.

Die letztgenannten Autoren erhielten, wie erwähnt, durch Erhitzen der Cantharsäure mit Acetylchlorid ein weiteres Isomeres des Cantharidins, das Isocantharidin. Dasselbe ist das Anhydrid einer Dikarbonsäure, der Isocantharidinsäure. Nach Hans Meyer entspricht dem Isocantharidin die Formel

$$\begin{array}{c|c} CH & OH \\ H_2C & CH_2 \\ CH_3 & CH - CO - O \\ CH_3 & CH - CO - O \end{array}$$

und der Isocantharidinsäure die Zusammensetzung

$$\begin{array}{c|c} CH & OH \\ H_2C & CH - CH - COOH \\ H_2C & CH_2 \end{array}$$

Quanti-

7. Die Menge des Cantharidins bei verschiedenen Coleopteren. tailve Be-stimmung Zur quantitativen Bestimmung des Cantharidins verfuhr Warner 18 in des Can- der Art, dass er die Insekten mit kochendem Wasser erschöpfte, die Lösung eindampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, den Alkohol aus dem Extrakte vertrieb und das nunmehr erhaltene Residuum im Verdrängungsapparate mit Aether erschöpfte. Der Aether hinterliess nach dem Abdunsten fast farbloses Cantharidin, das zur Wägung gebracht werden konnte.

Mortreux 28) benützte zum gleichen Zwecke die Schwerlöslichkeit des Cantharidins in Schwefelkohlenstoff, indem er die Käfer mit Aether und Chloroform auszog und das nach Vertreibung der Lösungsmittel zurückbleibende Cantharidin von den in Schwefelkohlenstoff löslichen Bei-

mengungen befreite.

Bluhm<sup>31</sup>) rührte die gepulverten Käfer mit Magnesia und Wasser zu einem Brei an, zerrieb die trockene Masse, übersättigte mit Schwefelsäure, schüttelte wiederholt mit Aether aus und wusch die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser. Nach Abdunsten des Aethers blieben Krystalle von Cantharidin zurück, die, durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol von fettigen Beimengungen und einem gelben Farbstoff befreit, auf ein gewogenes Filter gebracht, bei 100° getrocknet und gewogen wurden. Eines ähnlichen Verfahrens bediente sich auch Rennard 38).

Der Cantharidingehalt der verschiedenen blasenziehenden Insekten ist sehr verschieden und scheint auch innerhalb der gleichen Art in hohem Grade zu variieren. So fand sich z. B.

```
bei Cantharis vesicatoria
                            cin Gehalt von 4,06 % Cantharidin [Warner 18)]
              vittata
                                            3,98
                             "
                                         ,,
                                  53
  Mylabris Cichorii
                                            4,26
                             ٠,
                                         ,,
                                  ,,
                                                                   [Bluhm 31)]
" Cantharis vesicatoria
                                            2,6
" Mylabris quatuordecim-
      punctata
                                            4,8
                                  ,,
                                            3,8-5,7
                                                                   [Rennard 88)]
  verschiedenen Arten
                             ,,
                                  ,,
                                        ,,
                                                          ,,
Cantharis vesicatoria
                                            3,6-4,9
                                                                   [Beauregard 53)]
                                  ,,
Mylabris pustulata
                                            3,5
```

Es werden aber bei manchen Coleopteren auch weit höhere Zahlen angeführt; so soll der bekannte Oelkäfer oder Maiwurm, Meloë majalis, über 10 % und der brasilianische Pflasterkäfer, Epicauta adspersa, gar 25 % Cantharidin enthalten [vergl. Bernatzik-Vogl 62].

8. Im Vorhergehenden wurde ausgeführt, welche Rolle das Blut als Verteidigungsmittel in der Insektenwelt spielt. Doch findet man ausserdem noch chemische Waffen der verschiedensten Art bei den Käfern weit verbreitet, und man muss es nur bedauern, dass ein eingehendes Studium der hier in Betracht kommenden Substanzen, (wie es bei den Blasenkäfern, dank der medizinischen Verwendung und industriellen Verwertung derselben möglich war) angesichts der Schwierigkeit der Beschaffung ausreichenden Materials einstweilen nicht durchgeführt werden konnte.

Eines der merkwürdigsten Beispiele dieser Art ist der Bombar-Bombardierkäfer, Brachinus crepitans. Die zur Gattung Brachinus gehö-dierkäfer rigen Arten besitzen die Eigentümlichkeit, den sie verfolgenden Feinden zum Zwecke der Abschreckung einen dampfförmigen Körper aus dem Mastdarme entgegenzuspritzen \*). Die Biegsamkeit des Hinterleibes ermöglicht es dem Insekt, den Sekretstrahl nach jeder beliebigen Richtung hin zu dirigieren. Die verdampfende Substanz stammt aus zwei drüsigen Bläschen mit transparenten Wänden, deren Ausführungsgänge im Mastdarm ausmünden. Incidiert man die Membran eines solchen Bläschens, so kocht die darin enthaltene Flüssigkeit wie Aether im Vakuum

<sup>\*)</sup> Nach Dierx <sup>96</sup>) sollen die Exkremente durch das ausströmende Gas zerstäubt und gegen den Angreifer geschleudert werden, was jedoch von François 93) geleugnet wird.

auf und verdampft im Augenblick. Zerdrückt man ein solches Bläschen auf der Zunge, so empfindet man erst einen angenehmen Geschmack, dann ein schmerzhaftes Brennen und es bleibt ein gelber Fleck, wie nach der Auch auf der Haut erzeugt Einwirkung von Salpetersäure, zurück. die Substanz Brennen und eine braunrote Färbung. Der Dampf reagiert stark sauer, riecht nach salpetriger Säure und kondensiert sich an kalten Gegenständen in Form gelber Oeltropfen. Das Oel sublimiert bei 8-15 [Dierx 96] und schlägt sich sodann in Gestalt prismatischer Krystalle nieder. Die flüchtige Substanz löst sich in Alkohol; die alkoholische Lösung besitzt den Geruch des Salpeteräthers. In Ammoniak löst sich dieselbe mit bläulich-grüner Farbe [Karsten 78), Dumeril 80), Dierx 92)]. Karsten war der Meinung, das Sekret sei eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich bei Berührung mit der Luft zersetzt und unter Sauerstoffaufnahme und Erwärmung Stickoxyd und salpetrige Säure entwickelt.

Produktion von Schutz-

Nicht minder merkwürdig ist eine Angabe von Loman 87), derzufolge ein auf Java einheimischer Käfer aus der Familie der Paussiden, stoffen ver- 10ige ein auf oana einnemischer Inner aus scinen Analdrüsen schiedener Cerapterus quatuormaculatus Westwood, aus scinen Analdrüsen eine freies Jod enthaltende Flüssigkeit ausspritzen soll. Der Nachweis des Jods gründete sich auf sein Verhalten gegenüber Alkohol, Aether und Stärke.

Carabus niger und Carabus auratus sondern angeblich aus ihren Abdominaldrüsen eine nach Buttersäure riechende Flüssigkeit Wird das stark sauer reagierende Sekret mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gemischt, so macht sich der ananasartige Geruch des Buttersäureäthylesters bemerkbar [Pclouze 79)]. Andere Carabiden (Laufkäfer) speien wiederum, wenn sie angegriffen werden, ihren nach ranziger Butter riechenden Mageninhalt aus (vgl. Lungershausen, Ausland 43, p. 984).

Aromia moschata, der sogen. Moschusbock, verbreitet einen Geruch nach Moschus. Die Larve des Espenkäfers (Lina tremulae) sondert aus ihren Rückenwärzehen Tropfen einer bittermandelartig riechenden Flüssigkeit ab.

Der starke Geruch der Larven von Chrysomela populi rührt von Salicylaldehyd her; dieses dürfte aus dem Salicin in den Blättern der Futterpflanzen stammen. Das Sekret färbt Eisenchlorid violett; wird es unter Zusatz von Wasser destilliert, so giebt das Destillat, mit einem Gemenge von Kupferacetat, Kaliumacetat und Alkohol versetzt, einen grünen Niederschlag, der sich schnell in salicylsaures Kupferoxyd

umwandelt [Pelouze 79)].

Die meisten Insekten besitzen im rückwärtigen Teile des Körpers in der Nachbarschaft des Anus die sogenannten Analdrüsen, die in morphologischer und physiologischer Hinsicht sehr mannigfaltig geartet Man hat die Analdrüsen mit Unrecht für den unangenehmen Analdrüsen Geruch verantwortlich gemacht, den der Schwimmkäfer Dytiscus vervon Dytis- breitet, sobald er gereizt wird, und hat sie für Verteidigungsapparate gehalten [Dufour, Meckel, Leydig, Kunkel d'Herculais, Bordas 90)]. ist aber nicht der Fall. Der Inhalt der Analdrüsen besitzt einen ätherischen Geruch und pastöse Konsistenz und kann schon aus anatomischen Gründen nicht plötzlich entleert werden. Es scheint vielmehr, dass die Analdrüsen einfach ein salbenartiges Sekret produzieren und die Ein-

fettung der Körperoberfläche zu besorgen haben, damit dieselbe von Wasser nicht benetzt werde und das (zum Zwecke der Atmung unter Wasser erforderliche) Anhaften von Luftblasen ermögliche [Dierx 91)]. Nach Plateau 81) rührt der unangehme Geruch der Schwimmkäfer von einer milchweissen Flüssigkeit her, die, wenn man einen Dytiscus reizt, zwischen Kopf und Prothorax hervorquillt (Blutaustritt?). Dierx 91) weist jedoch darauf hin, der eigentliche Verteidigungsapparat der Dytisciden sei die Rectaltasche. Der voluminöse, elastische Enddarm endigt nämlich mit einem Coecum, das von Exkrementmassen und gashaltigem Wasser stark ausgedehnt wird; reizt man nun den Käfer, so stösst er, bevor er untertaucht, den ganzen Inhalt der Rectaltasche mit grosser Heftigkeit aus. Es entsteht so im Wasser eine braune, nach Schwefelwasserstoff riechende Wolke, die es dem Dytiscus leicht ermöglicht, sich den Blicken seiner Verfolger zu entziehen.

9. Zum Schlusse möge ein toxikologisches Kuriosum hier Platz Toxalbufinden: Das Vorkommen eines sehr giftigen Toxalbumins in einer Diamphi-Käferlarve. Prof. Hans Schinz 85) hat berichtet, dass die Buschmänner den Saft einer Käferlarve (Diamphidia locusta) als Pfeilgift benutzen. Böhm 88) und Starke 89) haben das Gift von chemischen und toxikologischen Gesichtspunkten aus eingehend studiert. Die getrockneten Larven, in denen sich das Gift jahrelang hält, wurden mit Wasser maceriert. Das hellgelbe saure Filtrat wurde mit Ammonsulfat gesättigt, der Niederschlag abfiltriert, in Wasser gelöst und der Dialyse unterworfen. Man erhält so eine eiweisshaltige sehr giftige Flüssigkeit, deren Wirksamkeit durch Kochen zerstört wird. Es scheint sich also um einen giftigen Eiweissstoff zu handeln. Eine geringe Menge der Giftlösung, defibriniertem Blute zugesetzt, machte dieses schnell lackfarben. Bei Säugetieren trat im Verlaufe der Vergiftung Hämoglobinurie auf. Nach subcutaner Injektion des Larvengiftes entstand eine diffuse, blutig ödematöse Infiltration und eine citrige, von der Injektionsstelle ausgehende Entzündung. Wurde die wässerige Lösung in den Conjunctivalsack geträufelt, so bewirkte sie, ähnlich wie das Abrin der Jequiritisamen, eine akute Conjunctivitis. Wurden Kapillarröhrchen, mit der Giftlösung gefüllt, unter aseptischen Kautelen unter die Haut gebracht, so fanden sich nach einigen Tagen an den Enden derselben gelbliche, aus Leukocyten bestehende Pröpfe. Das Gitt entfaltet demnach weissen Blutkörperchen gegenüber eine kräftige chemotaktische Wirkung.

## Litteratur\*).

<sup>1)</sup> Robiquet, Expériences sur les Cantharides. Ann. de Chimie, 76, 1812, p. 302-311' 2) J. J. Virey, De l'histoire naturelle des insectes avec l'art pharmaceutique et description de plusieurs nouveaux insectes vésicatoires. Bulletin de Pharmacie, 5, 1813, p. 108-109.

<sup>3)</sup> P. Orfila, Traité des poisons. Paris 1818, I, p. 564-597.

<sup>4)</sup> Dana, Ueber das Cantharidin in der Lytta vittata. Journ. f. Chemie u. Physik v. Schweigger, 30, 1820, p. 247. Americ. Journ. of science, 1820, April.

<sup>\*)</sup> In diesem Litteraturverzeichnis sind nur neuere Arbeiten von allgemeinerem chemisch - physiologischem Interesse angeführt. Die ausserordentlich umfangreiche Litteratur, welche die Toxikologie, die medizinische Anwendung sowie die pharmaceutischen Präparate des Cantharidins behandelt, konnte hier nicht berücksichtigt werden.

5) Cloquet, Faune des médecins, III, 1823, p. 226-330.

6) Farine, Sur les Cantharides (Lytta vesicatoria). Journ. de Pharmacie, 12, 1826 (citiert nach Beauregard, Insectes vésicants, p. 172).

7) Bretonneau, Notice sur les propriétés vésicantes de quelques Insectes de la famille des Cantharides. Rapport fait à l'Acad. des sciences par Dumeril et Latreille. Ann. des sciences nat., 13, 1828, p. 75-83.

8) Farine, Sur quelques insectes vésicants. Journ. de Pharmacie, 15, 1829, p. 266-269. 9) Leclerc. Thèse de l'école de Médecine, 1835 (citiert nach Beauregard, Insectes vési-

cauts, p. 184).

10) Thierry, Neues Verfahren, das Cantharidin zu gewinnen. Annalen f. Chemie u. Pharm., 15, p. 315-320. Journ. de Pharmacie, 1835.

11) V. Regnault, Zusammensetzung des Meconins, Piperins, Cantharidins und Picrotoxins. Ibid., 29, 1839, p. 316. 12) J. Lavini u. Sobrero, Journ. de Pharmacie et de Chimie, 7, 1845, p. 467. Extrait d'un

mémoire lu à l'Académie de Turin 9. mars 1845.

13) W. Procter jun., Beobachtungen über die Flüchtigkeit und Auflöslichkeit des Cantharidins, hinsichtlich der besten Behandlung der spanischen Fliegen. Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharmacie, 2, 1853, p. 322-331. Auch: Pharm. Journ. and Transactions, 12, p. 287.

14) J. B. Fonssagrives, Expériences sur les propriétés vésicantes des mylabris pustulata et punctata de Pondichéry. Revue coloniale, 10, p. 165 und 12, 1854, p. 129.

15) A. Courbon, Observations sur les Coléoptères vésicants des environs de Montevideo. Compt. rend., 41, 11, 1855, p. 1003-1006.

16) Marignac, Recherches sur les formes crystallines. Genf 1855 (cit. nach Gmelin, s. u.). 17) Schroff, Pharmakologie. Wien 1856. Vergl. auch: Ueber Cantharidin und sein Verhältnis zu den spanischen Fliegen. Zeitschr. der Gesellsch. d. Aerzte zu Wien, 11. Jahrg., 7, 1855, p. 480-500.

18) W. R. Warner, Vergleichung des medizinischen Wertes von Cantharis vittata, Mylabris Cichorii und Cantharis vesicatoria. Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmacie, 6, 1857, p. 86-89. Vergl. auch: American Journal of Pharm., 28, 1856, p. 193. 19) Ferrer, Essai sur les insectes vésicants. Thèse de l'école de Pharmacie, 1859.

20) P. Berthoud, Étude sur la Cantharide officinale. Thèse de l'école de Pharmacie, 1859.

21) Leydig, Zur Anatomie der Insekten. Arch. f. Anatomie, 1859, p. 33.

22) Leidy On the seat of the vesicating principle of Lytta vittata. Americ. Journ. of the medic. sciences, 39, 1860, p. 60-69.

23) C. Wernher, Untersuchungen über den Einfluss des Cantharidins auf den tierischen Organismus. Inaug.-Dissert. Giessen, 1860.

24) Gmelin Kraut, Handbuch der Chemie, 7, I, 1862, p. 423-424.

25) A. Vinson, Du venin du Scorpion et de l'humeur vésicante de la Blatte. Compt. rend. Soc. Biol. (3), 4, 1862, p. 184-186. 26) Tarchioni-Bonfanti, Gaz. med. Ital. Lombard., 1863, p. 10-13 (citiert nach Eulen-

burg's Realencyklopādie, 2. Aufl., 19, p. 612).

27) C. R. C. Tichborne, Ueber die Nachweisung des Cantharidins. Vierteljahrsschrift für prakt. Pharmacie, 13, 1864, p. 429. Vergl. auch: Pharm. Journ. and Transact. 14, 1865, p. 470.

28) Mortreux, Verhalten des Cantharidins zu Schwefelkohlenstoff. Journ. de Pharm. et de Chimie, 46, 1864, p. 33. Vierteljahrsschrist für prakt. Pharmacie, 14, 1865,

29) C. Bluhm, Ueber das Cantharidin. Zeitschr. f. Chemie, 1865, p. 675-676.

30) — Ein Beitrag zur Kenntnis des Cantharidins. Inaug. Dissert. Dorpat, 1865. 31) — Beiträge zur Kenntnis des Cantharidins. Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm., 15. p. 361-372. Pharmac. Zeitschr. für Russland, 4, 1866, p. 160.

32) E. Masing, Die Verbindungen des Cantharidins mit anorganischen Basen. Inaug. Diss. Dorpat, 1866.

33) R. F. Radecki, Die Cantharidinvergiftung. Inaug.-Dissert. Dorpat 1866.

34) Th. u. H. Husemann, Handbuch der Toxikologie. Berlin 1867, p. 261-271.

35) E. Masing u. Dragendorff, Beiträge zur Kenntnis des Cantharidins. Zeitschrift für Chemie, 1867, p. 464-466 und 1868, p. 308. Vergl. auch: Pharmac. Zeitschr. für Russland, 1867, p. 143 u. 680.

36) Fumouze, De la Cantharide officinale. Thèse de Pharmacie, 1867.

37) Lissonde, De la Cantharide. Thèse de l'école de Pharmacie, 1869.

38) E. Rennard, Das wirksame Prinzip im wässerigen Destillate der Canthariden. Inaug. Diss. Dorpat, 1871.

39) M. C. Cooke, Vesicating Insects. Pharmac. Journal and Transact. (3), Bd. 2, 1871-1872, p. 101, 141, 181, 261, 321, 383, 423, 503, 521.

- 40) E. Masing, Ueber die Ammoniumverbindung des Cantharidins. Pharmac, Zeitschrift f. Russland, 11, p. 10 (cit. nach Chem. Centralblatt, 1872, p. 292).
- 41) Béguin, Histoire des Insectes, qui peuvent êtres employés comme vésicants. Paris 1874 (citiert nach Beauregard, s. u.).
- 42) H. v. Fehling, Handwörterbuch der Chemie, 2, 1875, p. 386-387.
- 43) Galippe, Étude toxicologique sur l'empoisonement par la Cantharidine et par les préparations cantharidiennes. Thèse de l'École de Pharmacie. Paris 1876.
  44) J. Piccard, Ueber das Cantharidin und ein Derivat desselben. Ber. der deutsch. chem.
- Gesellsch., 10, 1877, p. 1504—1506.
- 45) Ueber die Cantharsaure und einen terpenartigen Kohlenwasserstoff CaH1. Ibid., 11, 1878, p. 2121.
- 46) -- Ueber Cantharidinderivate und deren Beziehungen zur Orthoreihe. Ibid., 12, 1879,
- p. 577-580. 47) Magretti, Sul prodotto di secrezione particolare di alcuni Meloïdi. Bull. Scientific., 1881, No. 1 (citiert nach Cuénot, Compt. rend., 118, p. 876).
- 48) F. Katter, Monographie der europäischen Arten der Gattung Meloë, mit besonderer Berücksichtigung der Biologie dieser Insekten. Entomologische Nachrichten, 9, 1883, p. 89-91.
- 49) Die Canthariden, spec. Meloë, als Heilmittel der Tollwut in alter und neuer Zeit. Ibid., 1883, p. 156-183.
- 50) H. Beauregard, Notiz über die Entwickelung des Vesicans bei den Canthariden. Compt. rend. Soc. Biol., 1884, p. 509.
- 51) B. Homolka, Ueber das Cautharidin. (Aus dem chem. Laboratorium d. Akad. d. Wiss.
- München.) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch., 19, 1886, p. 1082-1089. 52) E. Dietrich, Ueber das Cantharidin. Zeitschr. d. allgem. österreich. Apothekervereines (cit. nach Zeitschr. f. analyt. Chemie, 25, 1886, p. 251).
- 53) H. Beauregard, Recherches sur les Insectes vésicants. Journ. de l'Anat. et de Phys., 21, p. 483-524 und 22, 1886, p. 83-108, 242-284.
- 54) G. Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. Göttingen 1888, p. 325.
- 55) De Bono, Sull' umore segregato dalla Timarcha pimeloides. Il Naturalista Siciliano, 1888—1889, p. 24 (citiert nach *Cuénot*, Compt. rend., 118, p. 876).
  50) F. Anderlini (Padua), Ueber einige Derivate des Cantharidins. Ber. der deutsch. chem.
- Gesellsch., 23, 1889, p. 485-486. 57) L. Cuénot, Le sang des Meloë et le rôle de la Cantharidine dans la biologie des Coléoptères vésicants. Bull. de la Soc. 2001. de France, 15, 1890, p. 126-128.
- 58) H. Beauregard, Les Insectes vésicants. Paris, Felix Alcan, 1890.
- 59) F. Anderlini, Sopra alcuni derivati della cantaridina. Gaz. chimica italiana, 21, I, 1891, p. 454-470. 60) — u. A. Ghira, Sopra un nuovo metodo di preparazione dell' acido cantarico e sopra
- un nuovo isomero della Cantaridina. Gazzetta chim. italiana, 21, II, 1891, p. 52
- 61) Untersuchungen über das Cantharidin. Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 24, I, 1891, p. 1993-2000.
- 62) W. Bernatzik u. A. E. Vogl, Lehrbuch der Arzneimittellehre. Wien u. Leipzig 1891,
- p. 495.
  63) T. Gigli, Physiologische Wirkungen des Cantharidins. Annali di Chimica e di Farmacologia, 15, p. 360—362 (cit. nach Chem. Centralbl., II, 1892, p. 487).
  64) F. Anderlini, Sopra alcuni derivati della Cantaridina. Sopra l'azione delle diamine
- sulla cantaridina. Atti d. R. Accad. d. Lincei, II, 1892, p. 127, 223-230. Gazzetta chim. ital., 23, I, 1893, p. 121-139. Berichte der deutschen chem. Gesellsch., 25, Referate, p. 944-945.
- 65) S. Spiegel, Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin. (Pharmak. Institut d. Univers. Berlin.) Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 25, I, p. 1468

  -1470; 25, II, p. 2956-2960; 26, I, p. 140-143, 1892, 1893.

  66) L. Cuénot, Le rejet de sang comme moyen de défense chez quelques Coléoptères.
- Compt. rend., 118, 1894, p. 875-877.
- 67) C. E. Pórter, Pequeña contribución à la fisiología de los Insectos. Sobre la naturaleza de liquido que come medio de defensa emiten algunos coleopteros. Act. Soc. Scient. Chili Santiago, 4, p. 217—220 (cit. nach Zool. Jahresber., 1895).
  68) K. G. Lutz, Das Bluten der Coccinelliden. Zool. Anzeiger, 18, p. 244—245 (citiert
- nach Zool. Jahresberichte, 1895).
- 69) V. Isquierdo, Sobre los liquidos arrojados por los Insectos para defenderse de sus enemigos. Act. Soc. scient. Chili, 5, 1896, p. 257 (citiert nach Cuénot, Arch. de Zool. expér. (3), 4, p. 680).

- 70) Cuénot, Sur la saignée reflexe et les movens de défense chez quelques Insectes. Arch. de Zool. expér. (3), 4, 1896, p. 655—688. Vergl. auch: Le rejet de sang comme moyen de défense chez quelques Sauterelles. Compt. rend., 122, 1896, p. 328.
- 71) H. Meyer, Ueber das Cantharidin. Die Isomeren des Cantharidins. (Chem. Laborat. der deutschen Universit, Prag.) Sitzungsber, der Wiener Akad. mathem.-naturw. Klasse, 1897, IIb, p. 389-400 und 1898, IIb, p. 737-756. Vergl. auch: Monatshefte für Cheinie, 1897, 1898.
- 72) F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, 1897, p. 622-625. 73) J. Horvath (Kasan), Ueber Immunität der Igel gegen Cantharidin. Deutsche mediz. Wochenschrift, 1898, p. 342-345.
- 74) L. Lewin, Beiträge zur Lehre von der natürlichen Immunität gegen Gifte. Ibid., p. 373
- -378. 75) E. Harnack, Ueber die sogenannte Giftfestigkeit des Igels. Ibid., p. 745 (vergl. auch
- Pharmaceut, Zeitung, 1892, 21. Dez.).
  76) Brühl, Hjelt u. Aschan, Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der organischen Chemie,
  6. Teil, Braunschweig 1901, p. 740-747.
- 77) A. Ellinger, Studien über Canthariden und Cantharidinimmunität. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., 45, 1901, p. 89-109.
- 78) H. Karsten, Harnorgane des Brachinus complanatus. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1848, p. 368-374.
- 79) Pelouze, Sur la nature du liquide sécréte par la Glande abdominale des Insectes du genre Carabe. Compt. rend., 43, 1856, p. 123-125.
- 80) Duméril, Remarques sur les sécrétions analogues chez d'autres Insectes. Ibid., p. 125 <u>— 127.</u>
- 81) F. Plateau, Recherches sur les phénomènes de la digestion chez les Insectes. Mem. de l'Acad. Royale de Belgique, 41, 1875, p. 36-38.
- 82) Groneman, Untersuchung eines Käfers und seines strychninhaltigen Exkrets. Ueber das strychninartige Legen und den Käfer Dendang. Geneeskundig Tijdschrift van Nederlandsch Indië, Neue Serie Bd. 10, p. 679-693; Bd. 11, p. 197. Rec. des trav. chim. des Pays Bas, Bd. 2, p. 65, 129 (citiert nach Maly's
- Jahresber., 14, p. 353).

  83) M. H. Wefers Bettink, Ueber Legen, eine aus Ostindien stammende strychninhaluge Substanz. Nieuw Tijdschrift voor Pharmacie in Nederland, 1883, p. 181. Rec. des travaux chimiques des Pays Bas, 2, p. 126-128 (cit. nach Maly's Jahresber. 14, p. 354).
- 84) P. C. Plugge, Ueber das Vorkommen von Strychnin in dem Käfer Epicauta ruficeps. Weekblad voor Pharmacie, I. Jaarg., No. 32. Rec. des travaux chimiques des Pays Bas, 2, p. 350 (cit. nach Maly's Jahresber., 14, p. 354).
- 85) II. Schinz, Deutsch-Ostafrika. Forschungsreisen durch die deutschen Schutzgebiete 1884 -1887. Vergl. auch: Biol. Centralblatt, 14, 1894, p. 337.
- 86) C. V. Riley, Poisonous Insects. Reference Handbook of the Medical Sciences, 5, p. 741--760. New York 1887 (cit. Zool. Record, 1887).
- 87) C. Loman, Sekretion freien Jods durch eine Drüse. Tijdschrift d. nederl, dierkund. Vereenig (2), I, p. 106-108, 1885-1887 (citiert Journ. Roy. Micr. Soc., 1887. p. 581).
- 88) R. Böhm, Ueber das Gift der Larven von Diamphidia locusta. Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm., 38, 1887, p. 424-427.
- 89) F. Starke, Ueber die Wirkung des Gistes von Diamphidia locusta. Ibid., p. 427-446.
- 90) L. Bordas, Étude des glandes defensives de quelques Coléoptères. Compt. rend., 126, 1898, p. 1824-1825.
- 91) F. Dierx, Sur la structure des glandes anales des Dytiscides et le prétendu rôle desensis de ses glandes. Compt. rend., 128, 1899, p. 1126—1127. 92) — Recherches sur les glandes défensives des Carabides bombardiers. Ibid., p. 622
- -624.
- 93) Ph. Français, Sur les glandes pygidiennes des Brachynides. Bull. Soc. Entomol de France 1899, p. 232-235 (cit. Zool. Jahresber., 1900, Arthr. 6).
- 94) G. Brandes, Ueber Duftapparate bei Käfern. Zeitschr. f. Naturwiss., Leipzig 1900. p. 209-216.
- 95) G. v. Seidlitz, Ueber Duftorgane bei Käfern. Verh. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher und Aerzte, 71, 2, 1, 1900, p. 242.
- 96) F. Dierx, Les glandes pygidiennes des Coléoptères. La Cellule, 18, 1901, p. 255; vergl. auch: Les glandes pygidiennes chez les Carabides et les Dytiscides. Ibid. 16, 1899, p. 61 ff.

## VI. ABSCHNITT.

# Sekrete besonderer Art.

## I. Farbstoffsekretion der Mollusken.

### A. Das Tintensekret der Cephalopoden.

1. Die Cephalopoden besitzen eine eigentümliche Drüse, deren tintenartiges, aus einem dunklen Farbstoff bestehendes Sekret willkürlich entleert werden kann; dasselbe ist durch die undurchsichtigen Wolken, welche es im Wasser bildet, geeignet die Tiere den Blicken ihrer Verfolger zu entziehen. Die Tintendrüse wird nur bei einigen wenigen Repräsentanten der Cephalopodenklasse, so bei Nautilus, Cirro-

theutis und einigen Octopusarten vermisst.

Die anatomische Lage der Drüse, deren Ausführungsgang ent- Morphologisches weder dicht beim After oder in den After selbst mündet, ist eine wechselnde. Beim Octopus vulgaris liegt der Tintenbeutel in die Leber eingebettet, bei der Sepiola findet er sich unter der Leber, bei Loligo, Spirula, Argonauta dicht beim After, bei der Sepia am hinteren Ende des Eingeweidesackes. Die Drüse, die als stark entwickelte Analdrüse aufgefasst wird, besitzt ein schwammiges Gefüge; sie ist von bindegewebigen Trabekeln durchsetzt, die vom Drüsenepithel ausgekleidet sind. Die jungen Drüsenzellen in der Bildungszone erscheinen zunächst ungefärbt; dann häufen sich aber Pigmentkörnehen in wachsender Zahl darin an; schliesslich lösen sich die Zellen los und gehen zu Grunde, während die Pigmentkörner in Freiheit gesetzt werden. Das farbstoffhaltige Sekret gelangt zunächst in ein Reservoirgebilde und sodann in den Ausführungsgang, der sich nahe vor seiner Ausmündung zu einer Ampulle mit drüsigen Wandungen erweitert und durch einen muskulösen Sphinkter verschlossen werden kann. Das Tintensekret wird mit grosser Heftigkeit ausgestossen und durch den Trichter nach aussen entlecrt [vergl. Bronn 6], Bert 9, Lang 15].

2. Die physiologische Deutung der Tintendrüse war lange Physio-

Zeit strittig. Monro, der den Sack beim Octopus in die Leber eingesenkt fand, sprach ibn als "Gallenblase" an, eine Meinung, die von vielen namhaften Forschern, so namentlich auch von Delle Chiaje acceptiert wurde, trotzdem bereits Cuvicr nachdrücklich darauf hingewiesen hatte, dass bei den Sepien der Tintenbeutel im Grunde des Abdominalsackes sehr weit von der Leber entfernt gelegen ist. Bleinville bezeichnete den Tintenbeutel als Harnorgan, eine naive Auffassung, der bereits Aristoteles Ausdruck gegeben hatte [vergl. Girod 12)].

Auch Yung (Compt. rend., 91, p. 238, 1880) hatte behauptet, dass der Tintenbeutel der Cephalopoden eine exkretorische Nebenfunktion erfülle und der Elimination von Giften (Strychnin, Nikotin) Girod 12) wiederholte die Versuche von Yung, vermochte jedoch in der Tinte der mit Strychnin vergifteten Tiere nichts von diesem Alkaloïde nachzuweisen. Als Reagens benutzte er kleine Sepiolen, die gegen Strychnin sehr empfindlich sind und bereits bei Applikation minimaler Dosen des Alkaloids in heftige Krämpfe verfallen. entnahm bei seinen Versuchen nicht das Sekret allein, sondern die ganze Tintendrüse, die bei den Eledonen, mit denen er experimentierte, mit der Leber fest verwachsen ist und nur schwer abgetrennt werden kann. Auch enthalten die Trabekeln der Drüse viel Blut. Aus der Nichtbeachtung dieser Faktoren dürfte nach Girod die anscheinend irrtümliche Auffassung Yung's zu erklären sein.

Sepia

3. Aus dem Tintensekrete der Sepien wird die als "Sepia" be-Malerfarbe kannte Malerfarbe bereitet. Die "Tintenfische" werden zu diesem Zwecke an Orten, wo sie zahlreich vorkommen, z. B. in den Lagunen von Venedig, mit Netzen gefangen, vorsichtig herausgenommen und durch schnelles Unterbinden des Ausführungsganges an der Entleerung des Sekretes gehindert. Dann lässt man die Tiere an der Sonne liegen, bis sie tot sind, nimmt die Tintenbeutel heraus und trocknet sie schnell [Landerer<sup>5</sup>)]. Der Inhalt der Beutel, die getrockneten Weinbeeren gleichen, wird dann mit Aetzkali gekocht, die braune Lösung durch Neutralisation gefällt und der Niederschlag mit Gummi arabicum verrieben.

Reindarstellung des **Pigmentes** 

Zur Reindarstellung des Farbstoffes, der nach Girod 17) etwa 30 % des Tintensekretes ausmacht, behandelte Bizio das Sekret erst mit Wasser und mit Alkohol und kochte dann so lange mit verdünnter Salpetersäure, bis diese sich gelb zu färben anfing; der Rückstand, das "Melaïn", wurde mit Kaliumkarbonat und mit Wasser gewaschen.

Desfosses und Variot 10) machten die Pigmentkörperchen, die sehr leicht durch das Filter gehen, durch Aufkochen unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge filtrierbar, liessen dann den Farbstoff tagelang erst unter verdünnter Kalilauge, dann unter verdünnter Salzsäure stehen und analysierten das mit Wasser gut ausgewaschene und getrocknete Produkt.

Girod 11, 12) reinigte den schwerlöslichen Farbstoff, indem er ihn der Reihe nach mit Alkohol, Aether, Wasser, Eisessig, verdünnter Kaliumkarbonatlösung, verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser bei gelinder Wärme andauernd behandelte.

Endlich gingen Nencki und Sieber 13) so vor, dass sie das Pigment mit Kalilauge 10 % am Wasserbade extrahierten, das gelöste Pigment, die "Sepiasäure", mit Salzsäure fällten, den Niederschlag in Ammonisk lösten und durch Salzsäure wieder zur Abscheidung brachten.

4. Die Analysen des Sepienpigmentes ergaben folgende Werte:

Eigenschaften und analytische Zusammensetzung des Pigmentes

C 44,2 % Н 3,3 ° о N 9,9 % Hosáus 8) Desfosses u. Variot 10) C 54,4 H 3,05 N 8,1 C53.6 - 53.9H 4,02--4,04 N 8,6--8,8 Nencki und Sieber 13) C 56,36-56,31 H 3,56-3,65 N 12,21-12,44 S 0,51-0,52 .

Die analytischen Werte schwanken also, je nach der Art der angewandten Methode, innerhalb weiter Grenzen.

Das Sepienschwarz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Von konzentrierter Salzsäure wird es kaum gelöst, leicht dagegen von warmer konzentrierter Schwefelsäure. Die braune Lösung wird durch Wasserzusatz gefällt. Salpetersäure bewirkt bereits in der Kälte Zersetzung unter Bildung eines braunroten Produktes. Alkalien lösen das Sepienpigment leicht; bei Neutralisation der alkalischen Lösungen fällt der Farbstoff wieder aus. In der ammoniakalischen Lösung bewirkt ammoniakalische Chlorzink- oder Kupfervitriollösung einen sehwarzbraunen flockigen Niederschlag. Der Farbstoff ist sowohl Oxydations- als Reduktionsmitteln gegenüber sehr resistent und wird weder von nascierendem Wasserstoff, noch von Chlorkalk, noch von chlorsaurem Kali in schwefelsaurer Lösung angegriffen [Gmelin<sup>2</sup>], Prout<sup>3</sup>), Bizio<sup>4</sup>), Schwarzenbach<sup>7</sup>), Hosacus<sup>8</sup>), Nencki und Sieber<sup>13</sup>)].

Aus dem chemischen Verhalten des Sepienpigmentes geht hervor, Melanine dass es jener Kategorie von Substanzen angehört, die man unter dem Sammelbegriff der "Melanine" zusammenzufassen pflegt. Hierher gehören zahlreiche Pigmente verschiedenster Provenienz; so die schwarzen Pigmente der Chorioidea, der Negerhaut, der Haare, sowie auch gewisse unter pathologischen Verhältnissen auftretende Produkte, wie die Farbstoffe melanotischer Geschwulstmassen. Hofmeister\*) hat darauf hingewiesen, dass Produkte dieser Art in ihrer Zusammensetzung einen gemeinsamen Charakterzug aufwiesen, insofern sie sich von der Relation

$$N: H: C = 1:5:5$$

nicht allzuweit entfernen.

Einen Hinweis auf den Bildungsmodus solcher Melanine boten die Beobachtungen Schmiedeberg's \*\*), denen zufolge melaninähnliche Produkte auch bei der Eiweissspaltung durch Mineralsäuren auftreten. Hofmeister\*) wiederum machte darauf aufmerksam, dass eine andere Kategorie von Eiweissspaltungsprodukten, die Bromproteinochrome, die sich auf Bromzusatz aus den Gemengen tryptischer Eiweissspaltungsprodukte in Form dunkelgefärbter Verbindungen abscheiden, in ihrer quantitativen Zusammensetzung gleichfalls der vorerwähnten Relation nahekommen.

Der Umstand, dass sowohl natürlich vorkommende Melanine, als auch die vorerwähnten Eiweissspaltungsprodukte bei der Alkalischmelze Skatol liefern (Nencki, Berdez, Hirschfeld u. A.), legt die Annahme nahe, dass die Melanine mit dem aromatischen Komplex im Eiweissmolekül im Zusammenhange stehen dürften.

in der Tintendrüse

Nun hatte der Verfasser 16) in Gemeinschaft mit II. Schneider beobachtet, dass ein im Insektenblute vorhandenes oxydatives Ferment, eine Tyrosinase, imstande ist, Tyrosin zu einer melaninartigen Substanz umzuwandeln (vergl. Näheres I. Abschnitt, 5. Kapitel). Gleichzeitig

<sup>\*)</sup> Vergl. O. von Fürth, Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Eiweissstoffe. (Habilitationsschrift.) Strassburg 1899.

<sup>\*\*)</sup> O. Schmiedeberg, Ueber die Elementarformeln einiger Eiweisskörper. Archiv f. experim. Pathologie u. Pharmakol., 39, p. 64—74.

hatte *Ducceschi\**) Beobachtungen veröffentlicht, denen zufolge bei vorsichtiger Oxydation von Tyrosin den Melaninen ähnliche Produkte entstehen.

Diese Thatsachen führten den Verfasser zu der Vermutung, dass bei der Thätigkeit der Tintendrüse von Cephalopoden eine Tyrosinase beteiligt sei, d. h. ein oxydatives Ferment, das eine Substanz aromatischer Natur zu einem Melanin umzuformen vermag. Er veranlasste daher einen ihm befreundeten Zoologen, Dr. Hans Przibram, gelegentlich eines Aufenthaltes an der zoologischen Station in Triest die Schleimhaut der Pigmentdrüse der Sepien im frischen Zustande auf die Gegenwart einer Tyrosinase hin zu untersuchen. Der Erfolg des Versuches war ein

schlagender:

"Zwei frisch eingebrachte Exemplare von Sepia officinalis", berichtete Przibram, "wurden solange gereizt und jedesmal das Wasser gewechselt, bis keine Trübung desselben mehr eintrat, was etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Sodann wurden sie durch einen Schnitt ins Gehirn getötet, auf den Rücken gelegt und der Mantel auf der linken Seite durchtrennt; der blossliegende Tintenbeutel wurde dann losgelöst und ausgedrückt; dann aufgeschnitten und solange ausgewaschen, bis keine Trübung der dazu gebrauchten physiologischen Kochsalzlösung mehr eintrat. Die so erhaltenen Beutelhäute wurden unter Zusatz von Quarzsand und physiologischer Kochsalzlösung nach vorausgegangenem Zerhacken mit dem Wiegemesser im Mörser zer-Der erhaltene, trotz allen Auswaschens von dunklen Körnern durchsetzte Brei wurde zweimal durch Barytfilter filtriert und ergab eine fast vollkommen klare, sehr schwach grau gefärbte Flüssigkeit Während die mit physiologischer Kochsalzlösung zur Hälfte versetzten Proben keine Veränderung (als vielleicht eine sehr schwache Opalescenz) zeigten, nahmen die zur Hälfte mit Tyrosinlösung versetzten bald eine safrangelbe bis orangerote, sehr schöne Färbung an und wurden endlich sepiabraun, einen schwarzen Niederschlag absetzend."

Man ist daher berechtigt, die Existenz einer Tyrosinase in dem secernierenden Gewerbe der Pigmentdrüse von Sepien anzunehmen. Dieselbe dürfte mit der Tyrosinase des Insektenblutes schwerlich identisch sein. Denn die letztere oxydiert das Tyrosin stets unter Bildung violetter, niemals aber gelber oder orangeroter Zwischenprodukte.

Es drängt sich die Vermutung auf, dass tyrosinaseartige Fermente im Organismus höherer und niederer Tiere weit verbreitet vorkommen und vielleicht überall dort in Erscheinung treten könnten, wo immer die Bildung melaninartiger Pigmente erfolgt. Allerdings dürfte der Nachweis derselben sich schwerlich irgendwo in so bequemer und einfacher Form führen lassen, wie es bei den Cephalopoden der Fall ist Selbstverständlich kann die Melaninbildung in der Haut, in der Chorioidea u. dergl. hinsichtlich ihrer Intensität in keiner Weise mit der Lebhaftigkeit der Pigmentproduktion in der secernierenden Tintendrüse verglichen werden. Eher könnte vielleicht dort, wo die physiologische Pigmentbildung eine pathologische Steigerung erfährt, wie es bei der Bildung melanotischer Geschwülste der Fall ist, der Nachweis einer Tyrosinase gelingen.

<sup>\*)</sup> V. Ducceschi, Sulla natura delle Melanine e di alcune sostanze ad esse affini. Roma. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Seduta del 3. marzo 1901.

Es frägt sich nun, welcher Art die aromatischen Verbindungen sein dürften, die bei der physiologischen Pigmentbildung durch die Tyrosinase in Melanine umgewandelt werden sollen. Es liegt gewiss nahe, an die aromatischen Komplexe im Molekül der Eiweisskörper zu denken. E. Salkowski gebührt das grosse Verdienst, die Autodigestionsvorgänge, die sich postmortal in den tierischen Organen abspielen, entdeckt und im Verein mit seinen Schülern einem genaueren Studium unterworfen zu haben. Die Untersuchungen Martin lacoby's \*) machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass der autolytische Eiweisszerfall sich auch bereits während des Lebens vollzieht, derart, dass die postmortalen Autodigestionsvorgänge als Fortsetzung vitaler Prozesse angesehen werden können.

Nun hat sowohl Salkowski als auch Jacoby auf die Bildung von Tyrosin beim autolytischen Eiweisszerfall hingewiesen und letzterer überdies das Auftreten einer aromatischen Substanz beobachtet, welche

die sogen. Tryptophanreaktion giebt.

Es liegt daher nahe, die physiologische Bildung melaninartiger Pigmente auf das Zusammenwirken von zweierlei Fermenten zurückzuführen und den Prozess in zwei Phasen aufzulösen: zunächst könnte durch Wirkung eines autolytischen Fermentes ein aromatischer Komplex aus dem Eiweissmolekül abgespalten und dieser sodann durch eine Tyrosinase in ein Melanin übergeführt werden\*).

## B. Das Purpursekret.

1. Bei vielen Kiemenschnecken findet sich in der Decke der Morpho-Atemhöhle eine Drüse, welche, insbesondere wenn die Tiere gereizt logisches werden, oft überraschend grosse Mengen eines zähen, farblosen Schleimes absondert. Bei einigen Prosobranchiern nun, den sogen. Purpurschnecken, nimmt der Schleim unter der Einwirkung des Lichtes eine schöne rote oder violette Färbung an. Dieser photogene Farbstoff ist der berühmte und vielgenannte Purpur der Alten [vergl. Bronn 26].

A. Lang 89) charakterisiert die morphologische Bedeutung der Purpurdruse in folgender Weise: "Die Hypobranchialdruse (Schleimdrüse der Prosobranchier) ist ein bei den Mollusken weit verbreitetes Mantelorgan. Die Drüse ist von wechselnder Gestalt; sie ist aber nie eine vielzellige follikuläre oder tubulöse Drüse mit Ausführungsgang, sondern sie stellt ursprünglich nur eine Strecke des Epithels der Mantelhöhle dar, in welcher besonders zahlreiche epitheliale Drüsenzellen vorkommen. In diesem Zustande ist sie von der Umgebung wenig scharf abgegrenzt. Es kann sich aber das Drüsenepithel behufs Vergrösserung der secernierenden Oberfläche in Falten legen, die in die Mantelhöhle vorragen. Diese Drüse sondert oft eine schr reichliche Menge von Schleim ab. Die Purpurdrüse gewisser Prosobranchier

M. Jacoby, Ueber die fermentative Eiweissspaltung und Ammoniakbildung in

der Leber. (Aus dem physiologisch-chem. Institut zu Strassburg.) Zeitschr. f. phys. Chemie, 30, 1900, p. 149—173.

\*) Wie Verfasser nachträglich ermittelte, hat auch Heim 14) auf Grund theoretischer Ueberlegungen die Hypothese aufgestellt, das Cephilopodenpigment entstehe diene Constation auch Einstigham to die Physiologische Englishen Englishen. durch Oxydation einer durch Einwirkung tryptischer Fermente aus Eiweiss abgespaltenen aromatischen Substanz.

(Purpura, Murex, Mitra) ist eine Hypobranchialdrüse. Die Funktion der Hypobranchialdrüse ist nicht sicher festgestellt . . . . Gewisse Bebachtungen lassen darauf schliessen, dass sie bei der Eiablage eine Rolle spielt . . . . . Sie fehlt allen Pulmonaten (ausgenommen Amphibola). Man hat geschlossen, dass das Sekret dieser Drüse dazu bestimmt sei, die zarte Kieme vor Verletzungen durch Fremdkörper zu schützen."

Historisches

2. Die Verwendung des Purpursekretes als Farbstoff ist eine Nach Dedckind 35), der den Purpur zum Gegenstand eingehender kulturhistorischer Studien gemacht hat, ergiebt sich aus hieroglyphischen Inschriften, dass die alten Egypter den Purpur kannten. Das Wiener kunsthistorische Hofmuseum bewahrt ein altegyptisches, einer Mumie entnommenes Gewand auf, das, wie vergleichende Versuche E. Bergers, eines hervorragenden Kenners antiker Maltechnik, mit Purpurschnecken in Neapel ergaben, mit Purpur gefärbt ist. Auch den Assyriern war der Purpur bekannt. - Dedekind 36) hat mit Hülfe des Sanskritforschers Friedrich Müller ermittelt, dass die Etymologie des Wortes Purpur (Griechisch: Porphyra) sich auf die indogermanische Wurzel bharbhur zurückführen lässt. Dieses Wort bedeutet eine Sache, die sich lebhaft bewegt oder verändert und dürfte auf den schnellen Farbenwechsel Bezug haben, der sich beim Purpursekrete unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in so auffälliger Weise vor den Augen des Beobachters vollzieht.

Bei griechischen und römischen Schriftstellern finden sich viele Angaben über den Purpur und seine Bereitung. (Zusammenstellungen zahlreicher Citate sind im Dictionnaire des Sciences naturelles <sup>19</sup>), sowie in den Arbeiten von A. und G. de Negri <sup>28</sup>), Schunck <sup>29</sup>), insbesondere aber in denjenigen von Dedekind <sup>35-38</sup>) enthalten.) Der Purpur spielte bei den Alten eine grosse Rolle und wurde, wie es heisst, in Asien mit Silber aufgewogen. In Rom wurden die Würdenträger bekanntlich als "Purpurati" bezeichnet. Die hohe Schätzung des Farbstoffes seitens der Alten hängt wohl, wie Lacaze-Duthiers <sup>27</sup>) meint, mit dem Umstande zusammen, dass weder die Pflanzenfarbstoffe, noch aber die Cochenille, die bereits von Plinius erwähnt wird, der brennenden Sonne Italiens, Griechenlands und des Orients in dem Masse widerstehen konnten, wie es der Purpur vermag. Die Purpurfabriken waren über ganz Italien und Griechenland zerstreut. Eine der grossartigsten bestand in Rom, wo sich aus den Schalen der verbrauchten Tiere im Laufe der Zeiten ein ganzer Hügel, der "Monte testaccio", angehäuft hat

Die Purpursekretion ist eine Eigentümlichkeit der Gattungen Purpura und Murex, und zwar waren es insbesondere die Arten Purpura haemastoma und lapillus, Murex brandaris, trunculus und erinaceus, die im Altertum zur industriellen Verwertung gelangten [Negri<sup>28</sup>]. Vergleicht man, O. Schmidt's <sup>51</sup>) Angaben zufolge, die Beschreibung, welche Plinius von den zur Färberei gebrauchten Schnecken giebt, so stellt sich heraus, dass die Alten unsere heutige Gattung Purpura als "Buccinum" bezeichneten, Murex dagegen als "Purpura". Der genannte Forscher fand in Aquileja die Stelle einer alten Purpurfabrik und konstatierte, dass die Unmenge von Schalen und Schalentrümmern, die sich da vorfanden, nur den beiden Arten Murex bran-

daris und trunculus angehörte.

Nach dem Untergange der antiken Kultur geriet die Purpurfärberei, wie soviel anderes, gänzlich in Vergessenheit und musste in der Neuzeit von frischem entdeckt werden. Im Jahre 1683 erregte William Colc in Bristol grosses Aufsehen, indem er eine Schnecke entdeckte, mit Hülfe derer ein Färber der Umgebung Stoffen eine ebenso prächtige, wie dauerhafte Rotfärbung zu erteilen wusste [Sace 24]). Doch machten bereits früher Fabius Columna 1616 und Major (1675) Angaben über den Purpur der Alten [vergl. Schunck<sup>29</sup>)]. Die Beobachtungen von Cole wurden von Bernard de Jussieu, Réaumur, Duhamel u. A. fortgesetzt\*).

Bei den Fischern jener Küsten, an denen die Purpurschnecken häufig sind, scheint der Farbstoff derselben nie ganz ausser Gebrauch gekommen zu sein. Lacaze-Duthiers 27) war überrascht, zu sehen, dass Fischer am Strande von Mahon Holzstückehen in den Saft von Purpurschnecken tauchten und damit Zeichen auf ihre Wäsche machten, die, zunächst nicht sichtbar, am Sonnenlichte in schöner Färbung bervor-

Interessanterweise wird, Schunck's 29) Angaben zufolge, die Purpurfärberei seit langer Zeit von den Eingeborenen der Pacificküste von Centralamerika, namentlich in Nicaragua und Costarica, systematisch betrieben, und es wäre interessant, zu erfahren, ob sie diese Kunst erst

von den Europäern gelernt oder selbständig erfunden haben.

3. Das Sekret der Purpurdrüsen gleicht in Aussehen und Kon-Chromogen sistenz dem Eiter und kann mit Hülfe eines Pinsels aufgesammelt Bei Belichtung färbt sich das darin enthaltene Chromogen erst grün, dann blau und schliesslich purpurrot. Réaumur 17) (1711), der die betreffenden Erscheinungen richtig beschrieben hat, gelangte zu dem irrigen Schlusse, die Umwandlung sei auf die Einwirkung der Luft zu beziehen. Erst Duhamel 18) (1736) erkannte richtig, dass das Licht das wirksame Agens sei. Es ist merkwürdig, dass die Entdeckung einer durch das Licht in so hohem Grade veränderlichen Substanz der Erfindung der Photographie so lange vorausging.

Nach Schunck 29) vollzieht sich die Veränderung des Chromogens nur unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes, während künstliches Licht und Mondschein nicht den gleichen Effekt ausüben. Dunkeln bleibt das Chromogen jahrelang unverändert und nimmt auch dann noch bei Belichtung die Purpurfärbung an. Auch im Vakuum oder in einer Wasserstoff- bezw. Stickstoffatmosphäre geht die Veränderung in gleicher Weise vor sich, ebenso nach vorausgegangenem Kochen des Chromogens.

Schunck 29) extrahierte die Purpurdrüsen einer an der englischen Küste häufigen Art [Purpura lapillus \*\*)] im Dunklen mit Alkohol und Aether. Während die mit den genannten Lösungsmitteln erschöpften Drüsen sich im Lichte nicht mehr veränderten, nahm die gelbe Lösung, sobald sie der Sonne ausgesetzt wurde, augenblicklich eine grüne Farbe

\*\*) Schunck gebrauchte die Bezeichnung "Purpura capillus", offenbar ist aber

P. lapillus gemeint.

<sup>4)</sup> Dedekind 31) veranstaltete eine Neuausgabe einiger seltener älterer Schriften über den Purpur: 1. Bask, Upsala 1686; 2. Wilckius, Wittenberg 1706; 3. Steger, Leipzig 1741; 4. Richter, Editigen 1741.

an; dann setzte sich allmählich, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein purpurrotes, aus Rosetten und Sternen bestehendes Pulver ab.

Ebenso wie das Sonnenlicht, vermag auch die Einwirkung von Salzsäure das Chromogen in einen roten Farbstoff umzuwandeln; es ist aber fraglich, ob das so erhaltene Pigment mit dem Purpur identisch sei, da es andere Lösungsverhältnisse aufzuweisen scheint [Schunck 29]].

Letellier 33 unterwarf das native Sekret der Purpurdrüsen von Purpura lapillus einem eingehenden Studium. Es fanden sich darin, neben einer in Aether und in Kalilauge löslichen, durch schwache Säuren fällbaren, in schiefwinkligen, triklinen Prismen krystallisierenden gelben Substanz, die sich im Lichte nicht veränderte, zwei Chromogene: einerseits grüne Krystalle des klinorhombischen Systems, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Petroläther; andererseits orthorhombische, in Wasser ziemlich leicht lösliche, graugrün gefärbte Krystalle. Im Lichte nahmen die ersteren eine dunkelbraune, die letzteren eine rotviolette Färbung an.

Darstellung des Purpurfarbstoffes

4. Zur Darstellung des Purpurfarbstoffes verfuhren A. und G. de Negri<sup>28</sup>) derart, dass sie die abgetrennten Purpurdrüsen von Murex trunculus verrieben und im Lichte stehen liessen, bis die Masse violett geworden und eingetrocknet war. Dann wurde dieselbe fein gepulvert und der Farbstoff mit Eisessig extrahiert. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt; das Chloroform abgetrennt und im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedunstet, worauf eine blaurote Masse von metallischem Glanze zurückblieb. Der so erhaltene Purpurfarbstoff erwies sich aber — in Uebereinstimmung mit den oben erwähnten, aus späterer Zeit stammenden Befunden Letellier's — als ein Gemenge zweier Substanzen, die durch Aether getrennt werden konnten: Ein amorpher roter Farbstoff ging in Lösung. Ein blaues Pigment blieb im Rückstande und konnte aus Alkohol zur Krystallisation gebracht werden.

Schunck 29) extrahierte die Purpurdrüsen von 400 Exemplaren von Purpura lapillus im Dunkeln mit Alkohol, setzte sodann die Lösung dem Lichte aus und erhielt so eine Abscheidung von 7 Milligrammen anscheinend reinen Purpurstoffes. Dieser wurde in kochendem Anilin gelöst; beim Abkühlen entfärbte sich die schön blaurote Lösung unter Abscheidung eines aus mikroskopischen Sternchen bestehenden, pupurfarbenen Niederschlages, für den der Autor die Bezeichnung "Punicin" vorschlägt.

Schunck erhielt also den blauroten Purpurfarbstoff in krystallinischer Form, anscheinend ohne von einer Sonderung in zwei Komponenten etwas bemerkt zu haben, trotzdem er sich desselben Ausgangsmaterials bediente, wie späterhin Letellier.

Eigenschaften des Purpurfarbstoffes

5. Die Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse des Purpurfarbstoffes sind nicht ganz gleichlautend. Es ergiebt sich folgendes: Der Farbstoff ist unlöslich oder schwer löslich in Wasser, in kaltem Alkohol und Aether, in verdünnten Alkalien, Mineral- und organischen Säuren, löslich in Chloroform, in heissem Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Anilin. Die Lösung in Eisessig wird durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die sich auf Wasserzusatz

blau färbt; der blaue Farbstoff geht in Chloroform über. Salpetersäure verändert den Farbstoff unter Bildung nitrierter Produkte\*).

Der Purpurfarbstoff wird von Chlorwasser, nascierendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure), sowie von ozonisiertem Terpentinöl ent-

färbt [Bizio 21), A. und G. de Negri 28), Schunck 29)].

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert der Farbstoff und setzt sich an den kälteren Teilen des Gefässes wieder in Form metallisch glänzender, mikroskopischer Kryställchen von dunkel-indigoblauer Farbe an

Das spektrale Verhalten der Lösungen ist wenig charakteristisch; man bemerkt einen deutlichen Absorptionsstreifen im Orange und eventuell noch einen verschwommenen Streifen im Gelbgrün [Negri 28),

Schunck <sup>29</sup>), Krukenberg <sup>30</sup>)].

Das Verhalten des Purpurfarbstoffes bot einem italienischen Chemische Natur des Forscher, Catalano 23), Anlass, denselben für einen Anilinfarbstoff Purpurs zu erklären und seiner Verwunderung Ausdruck zu geben, dass eine so offenkundige Thatsache nicht schon anderen aufgefallen sei. — Doch scheint diese Auffassung auch weiterhin keine Anhänger gefunden zu

Bizio 20, 21, 22) wiederum erklärte die Purpurfarbstoffe für Indigoderivate und bezeichnete geradezu den blauen Farbstoff als "Indigotin", den roten Farbstoff als "Indigorot" und das Chromogen als "Indigoweiss".

H. und G. de Negri 28) fanden den blauen Farbstoff, das "tierische Indigotin", mit dem pflanzlichen Indigo in Bezug auf seine Lösungsverhältnisse, sein Verhalten gegen Salpetersäure, die Entfärbung durch nascierenden Wasserstoff und Ozon, das spektrale Verhalten und die Sublimationstemperatur völlig übereinstimmend. Schunck 29) dagegen sprach sich dahin aus, der Farbstoff zeige zwar eine gewisse Aehnlichkeit mit Indigofarbstoffen, stimme jedoch mit keiner der bekannten Substanzen aus der Indigogruppe völlig überein.

Man wird daher gut thun, mit einem abschliessenden Urteile zu warten, bis weitere experimentelle Daten gegeben sind und sich zu vergegenwärtigen, dass positive Thatsachen, die eine Zugehörigkeit zur Indigogruppe verraten würden, nicht vorliegen. Selbst der naheliegende Versuch, durch Alkalischmelze aus dem Farbstoffe Indol oder eines seiner Derivate zu gewinnen, scheint noch nicht angestellt worden

zu sein.

6. Die Sachlage wird durch den Umstand kompliziert, dass, wie Schwefel-haltion es scheint, die Umwandlung des Chromogens in den Farbstoff mit der Substanz Abspaltung eines schwefelhaltigen Komplexes einhergeht.

Lacaze - Duthiers 27) bemerkte, dass das Auftreten der Purpurfärbung von der Entwickelung eines sehr starken knoblauchartigen Geruches begleitet wird. Auch Lettelier 33) beobachtete denselben, so oft auch nur eine minimale Menge seiner chromogenen Krystalle sich im

<sup>\*)</sup> A. und G. de Negri behaupteten, ihr Purpurblau durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt zu haben, "col quale abbiamo potuto riprodurre varie reazioni e tingere in giallo un poco di seta." Dagegen ist zu bemerken, dass die qualitativen Reaktionen vieler aromatischer Nitrokörper einander so ähnlich sind, dass eine Identifizierung ohne genaue Analysen schwerlich möglich sein dürfte.

Lichte färbte. Der letztgenannte Autor unterzog sich der Mühe, etwa 6000 Purpurdrüsen von Purpura lapillus im frischen Zustande in Wasser einzutragen und mit Aether zu überschichten. Bei der Farbstoffbildung im Lichte ging der Riechstoff in den Aether über. Der abgetrennte Aether hinterliess beim Eindunsten einen fettigen Rückstand; derselbe nahm auf Zusatz konzentrierter Schwefelsäure eine purpurrote Färbung an und erwies sich schwefelhaltig. Dieser Umstand, insbesondere aber der charakteristische Geruch, veranlassten Icttelier zu der Annahme, dass es sich um Allylsulfid (Knoblauchöl) handle eine im Pflanzenreiche verbreitete Verbindung von der Zusammensetzung  $(CH_2 = CH - CH_2 -)_2S$ .

Dazu muss bemerkt werden, dass zahlreiche schwefelhaltige organische Verbindungen einen knoblauchartigen Geruch besitzen, derart, dass dieses Merkmal keineswegs für hinreichend charakteristisch erachtet

werden kann.

Hinsichtlich der Genese des Purpurfarbstoffes liegt es vielleicht nicht allzufern, zu vermuten, dass das Chromogen in den Drüsenzellen vielleicht durch Abspaltung eines schwefelhaltigen Komplexes in Verbindung mit einer aromatischen Gruppe aus einem Eiweisskörper entstehe und dass bei der Farbstoffbildung eine Tronnung der beiden Komponenten stattfinde. Doch entbehrt auch diese Hypothese einstweilen eines experimentellen Untergrundes.

Aus einem interessanten Versuche, den R. Dubois kürzlich mitgeteilt hat (Compt. rend., 134, 1902, p. 245-247), scheint hervorzugehen, dass bei der Purpurbildung ein fermentativer Vorgang im Spiele sein dürfte. Dubois verrieb die bei schwachem Lichte präparierten Drüsen von Murex brandaris mit Sand und absolutem Alkohol und erhielt so eine Lösung des Chromogens ("Purpurin"), die unverändert ein-Wurden nun die mit Alkohol extrahierten gedampft werden konnte. Drüsenfragmente, denen durch Chloroformwasser allerdings kein pigmentbildendes Ferment entzogen werden konnte, in Wasser suspendiert, so bewirkte ein Tropfen dieser Suspension, auf ein mit "Purpurın" getränktes Filtrierpapier gebracht, alsbald einen purpurroten Fleck. Durch vorausgegangenes Erhitzen im Autoklaven auf 1200 wurde die Reaktion aufgehoben.

# C. Die Pigmentsekretion der Aplysien.

1. Die Aplysien (Seehasen) verfügen, den Angaben von A. u. G. Bohatsch de Negri 12) zufolge, über 3 Arten von Sckreten, die anscheinend zu Verteidigungszwecken bestimmt sind; es sind dies: ein farbloses Sekret von unangenehmem Geruch, das von der ganzen Manteloberfläche produziert wird; ferner ein dickes, weisses Sekret, das aus einer in der Nähe der Geschlechtsöffnung gelegenen Drüse stammt; und endlich das violette oder purpurfarbene Sekret zahlreicher im Operculum gelegener Drüsen.

Nach Mazzarclli<sup>47</sup>) könnten aber alle 3 Arten von Sekreten von einer einzigen Drüsenart produziert werden, den sogenannten Drüsen von Bohatsch. Bei Aplysia limacina bestehen diese Drüsen aus birnförmigen Bläschen, die mittelst eines gemeinsamen Ausführungsganges unter dem Operculum nicht weit von der Geschlechtsöffnung nach

Drüsen von

aussen münden. Analoge Apparate scheinen bei allen Aplysiiden (so bei Aplysia, Dolabella, Aplysiella, Notarchus) zu existieren. Mazzarclli unterscheidet in den Drüsen 3 Zellarten ("Cellule odorifere, Cellule cromatogene, Cellule mucose gigantesche"), die ein weisses, stark riechendes, ein violettes und ein schleimiges Sekret produzieren sollen.

Nach Vayssière 44) geben die Seehasen ihr Pigmentsekret, das geeignet ist, sie den Blicken ihrer Verfolger zu entziehen, angeblich nicht eher nach aussen ab, bevor nicht ihr ganzer Vorrat an milchigem Sekret

erschöpft ist.

Reizt man eine Aplysia depilans, fasciata oder punctata anhaltend, Farbstoff so bemerkt man einerseits einen starken, an Moschus erinnernden Geruch, andererseits die Ausscheidung eines gefärbten Sekretes. Die Farbe desselben ist erst kastanienbraun, wird dann indigoblau, blauviolett, rotviolett, schmutzig weinrot, schliesslich gelbbraun. Hat die Flüssigkeit ihren violetten Stich verloren, so erhält sie ihn sogleich wieder, wenn sie mit Luft geschüttelt wird [Negri 42)].

Schwefelsäure oder Salzsäure bewirken einen Farbenumschlag in Blau; Alkalien geben eine schmutzig weinrote Färbung. Bei Behandlung mit nascierendem Wasserstoff erfolgt Entfärbung. Aus der angesäuerten Lösung kann der blaue Farbstoff mit Chloroform ausgeschüttelt werden und bleibt nach Abdunsten des Lösungsmittels in Form einer

metallisch glänzenden Masse zurück [Negri 42)].

Der violettrote Farbstoff (Aplysiopurpurin Mac Munn's) ist in Alkohol löslich [Mosley 43)] und wird aus der alkoholischen Lösung durch Kochsalz [Zicgler 10]], aus der wässerigen Lösung durch Sättigung mit Ammonsulfat gefällt [Mac Munn 48)]. Er ist höchst unbeständig; die Zersetzung desselben in wässeriger oder alkoholischer Lösung erfolgt auch bei Ausschluss von Licht und Luft. Dabei tritt ein blauer, in Aether löslicher Farbstoff auf [Aplysiocyanin Mac Munn's 48]].

Das spektrale Verhalten des blauroten Farbstoffes wurde von A. und G. de Negri 42), Moseley 43) und Mac Munn 48) eingehend untersucht. Die wässerige Lösung zeigt ein dunkles Absorptionsband in blaugrün bei F und einen helleren Streifen in hellgrün zwischen D und

E, der sich bei stärkerer Verdünnung in 2 Bänder auflöst.

2. Die chemische Natur des Aplysienfarbstoffes ist gänzlich dunkel. Zicgler 40) und Catalano 41) behaupteten, anscheinend ohne irgend einen triftigen Grund, es handle sich um einen natürlich vorkommenden Anilinfarbstoff. "Die Menge der Aplysien an der portugiesischen Küste", sagte Ziegler, "ist eine so grosse, dass nach Stürmen, wenn die Tiere ans Ufer geworfen werden, durch ihren Geruch die Luft verpestet wird. Der Preis dieses natürlichen Anilinfarbstoffes stellt sich meiner Berechnung zufolge auf 60 Franks pro Kilo\*) und es würde dies für die Industrie ein Punkt von grosser Bedeutung sein, wenn es nicht gelungen wäre, künstlich bereitete Anilinfarbstoffe zu einem so mässigen Preise darzustellen."

Wenn auch, dem oben Gesagten zufolge, die moderne Anilinindustrie keineswegs die Konkurrenz der Aplysien zu fürchten braucht, so muss es doch verwunderlich erscheinen, dass die chemische Er-

<sup>\*)</sup> Angeblich soll ein einziges Tier 2 g der getrockneten Farbe liefern, was kaum glaublich scheint.

forschung einer so interessanten und anscheinend unschwer zu beschaffenden Substanz nicht weiter fortgeschritten ist\*).

### Litteratur.

#### A. Sepienfarbstoff.

1) G. Kemp, Chemische Beobachtungen über die sogenannte Sepie oder den schwarzen Saft des Tintenfisches. Schweigger's Journ., 9, p. 371-374. Nicholson's Journ., 1813, Januar. Biblioth. brit., 52, 1813, p. 247-253.

2) L. Gmelin, Ueber das schwarze Pigment des Auges. Beiträge zur Chemie u. Physik

v. Schweigger, 10, 1814, p. 533-536.
3) Prout, On the colouring Matter or Ink, ejected by Cuttle-fish. Annals of Philosophy by Thomson, 5, 1815, p. 417—420.
4) B. Bizio, Chemische Untersuchung der Sepientinte. Nach dem Giorn. di fisica, 8, 1825,

- p. 88, frei bearb. von Dr. Schweigger-Seidel. Journ. f. Chemie u. Physik, 45, 1825, p. 128-149.
- 5) Landercr, Ueber die Sepiatinte. Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmacie, 4, 1855, p. 512.
- 6) Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreiches. Bd. 3, Malakozoa, 1861. p. 1391. 7) Schwarzenbach, Die schwarze Farbe der Sepien. Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmacie,
- 11, 1862, p. 34-36. 8) A. Hosaeus, Ueber die Zusammensetzung der Sepia. Arch. f. Pharmacie (Zeitschr. d. deutschen Apothekervereins) (2), 120, 1864, p. 27-34.
- 9) P. Bert, Mémoire sur la Physiologie de la Seiche. Mém. de la Soc. des Sciences de Bordeaux, 5, 1867, p. 116.
- 10) Desfosses u. Variot, Sur l'appareil de la sécrétion pigmentaire chez la Seiche et sur le
- pigment. Gazette médicale, 1881, p. 147-149. 11) P. Girod, Recherches chimiques sur le produit de la sécrétion de la poche de noir chez les Céphalopodes. Compt. rend., 93, 1881, p. 96—99. Vergl. auch: Compt. rend., 101, 1885, p. 1372-1373.
- 12) Recherches sur la poche du noir des Cephalopodes. Arch. de Zoologie exp., 10, 1882, p. 1-100.
- 13) M. Nencki u. N. Sieber, Weitere Beiträge zur Kenntnis der tierischen Melanine. Arch. f. experim. Pathologie, 24, 1887, p. 21-22.
- 14) Heim, Études sur le sang des Crustacés décapodes. Thése de la faculté des sciences de Paris 1892, p. 67.
- 15) A. Lang, Lehrbuch der vergleichenden Anatomie, 2. Aufl., 1. Liefg., Molluska, Jena 1900, p. 311-313.
- 16) O. v. Fürth u. H. Schneider, Ueber tierische Tyrosinasen und ihre Beziehungen zur Pigmentbildung. (Aus dem physiol.-chem. Institut zu Strassburg.) Hofmeister's Beiträge zur chemischen Physiologie u. Pathologie, Bd. 1, 1901, p. 241-242.

#### B. Purpursekret.

- 17) Réaumur, Mémoire de l'Acad. roy. des Sciences, 1711, p. 118 (citiert nach Lacave-Duthiers, s. u.).
- 18) Duhamel, ibid., 1736, p. 49.

19) Dictionnaire des Sciences naturelles, Article "Pourpre", 34, 1826, p. 219.

- 20) B. Bizio, De l'existence de la couleur pourpre dans les Murex brandaris et trunculus. Annali delle Scienze del Regno Lombardo-Veneto, 3, 1833, p. 346. Journ. de
- Chimie médicale, 10, 1834, p. 99. 21) Investigazioni chimiche sopra il Murex brandaris etc. Annali delle Scienze del R. Istituto Lombardo-Veneto, 1835, p. 106, 176 und 1836, p. 225 (citiert nach Negri, s. u.).

<sup>\*)</sup> Aehnliche Farbstoffsekrete scheinen auch bei anderen Mollusken vorzukommen. Nach Moseley 43) produzieren Janthina-Arten ein purpurrotes Sekret Die alkoholische Lösung erscheint blau im durchfallenden Lichte und zeigt im auffallenden Lichte, ähnlich wie eine Aesculinlösung, eine prachtvoll rote Fluorescenz Beim Ansäuern mit Salzsäure nimmt die Lösung ein blassblaues Kolorit an. Saurer Aether löst den Farbstoff mit prachtvoll dunkelblauer Farbe. Die alkoholische Lösung giebt ein Spektrum mit 3 Bändern.

- 22) Dissertatione sopra la porpora antica e sopra la scoperta della porpora nei Murici. Venezia, tip. Cecchini, 1843 (citiert nach Negri, s. u.).
- 23) G. Catalano, Sull' anilina naturale. Giorn. di chimica e di farmacia, Napoli, I, No. 8 (citiert nach Negri, s. u.).
- 24) Sace, De l'histoire de la pourpre. Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 26, p. 305-314. Séance du 28. Juin 1854.
- 25) B. Bizio, Appello agli ultimi studi intorno alla porpora degli antichi. Atti dell' Istituto Veneto (3), 1859.
- 26) Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreiches. 3. Mollusken, 1861, p. 986.
- 27) H. de Lacaze-Duthiers, Mémoire sur la Pourpre. Annales des sciences natur. (4), 12, 1859, p. 5-84.
- 28) A. u. G. de Negri, Della materia colorante dei Murici e della porpora degli antichi, Atti della R. Università di Genova, 3, 1875, p. 96-129. Vergl. auch: Gazzetta
- chimica italiana, 1875, p. 473. 29) Schunck, Note on the purple of the ancients. Journ. chem. Soc., 35, 1879, p. 589 -596 und 37, 1880, p. 613-617.
- 30) Krukenberg, Vergleichende Studien, 2. Reihe, 3. Abtlg., 1882, p. 62. 31) O. Schmidt, Brehm's Tierleben, 2. Aufl., Bd. 10, 1884, p. 281.
- 32) Krukenberg, Vorträge, 1886, p. 107-111.
- 33) A. Lettelier, Recherches sur la Pourpre produite par la Purpura lapillus. Compt. rend., 109, p. 82-85. Arch. de Zool. exp., 8, 1889, p. 361-408. Compt. rend., 111, 1891, p. 307-309.
- 34) H. de Lacaze-Duthiers, Note sur la couleur de la pourpre tirée des Mollusques. Arch. de Zool. exp. (3), 4, 1896, p. 471-480.
- 35) A. Dedekind, Recherches sur la pourpre oxyblatta chez les Assyriens et les Égyptien.
- Arch. de Zool. exp. (3), 4, 1896, p. 481—516. 36) L'éthymologie du mot Pourpre expliquée par les sciences naturelles, ibid., Note, p. 1-12.
- 37) Ein Beitrag zur Purpurkunde. Nebst Anhang: Neue Ausgaben seltener älterer Schriften über Purpur. Meyer u. Müller, Berlin, 1898, 364 pp.
- 38) Sur la fausse Pourpre des Anciens. Arch. de Zool. exp. (3), 6, Notes, p. 70 -78, 1899.
- 39) A. Lang, Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der wirbellosen Tiere. 2. Aufl., Mollusca, 1900, 156.

#### C. Aplysienfarbstoff.

- 40) M. Ziegler, Note sur l'Aniline naturelle. Bullet. de la Soc. industrielle de Mulhouse 26. December 1866, Bd. 37, p. 283-291. Vergl. auch: Journ. f. prakt. Chemie, 103, 1868, p. 63.
- 41) G. Catalano, Sull' anilina naturale. Giorn. di chimica e di farmacia, Napoli, I, No. 8 (cit. nach Negri).
- 42) A. u. G. de Negri, Della materia colorante delle Aplysie. Atti della R. Università di Genova, 3, 1875, p. 11-25.
- 43) H. N. Moseley, On colouring matters of various animals. Quart. Journ. Microsc. Science, 17, 1877, p. 12-13.
- 44) A. Vayssière, Recherches zoologiques et anatomiques sur les Mollusques Opistobranches du Golfe de Marseille. Ann. Mus. Hist. Natur. de Marseille, Zool., 2, 1885 (cit. nach Mazzarelli, Atti etc., s. u.).
- 45) Collinge, Secretion of a violet-coloured fluid by certain of the Limnacidae. The Zoologist (3), 9, p. 309 (cit. nach Zool. Record, 1887).
- 46) R. Saint-Loup, Beobachtungen über den Farbstoff im Organismus von Aplysien. Compt.
- rend. de la Soc. de Biologie, 42, 1890, p. 116—117. 47) G. Mazzarelli, Ricerche sulla morfologia e fisiologia della Glandola de Bohatsch nelle Aplysidae. Atti Accad. Napoli, Seria seconda, 4, 1891. Vergl. auch: Zool. Anzeiger, 12, 1889, p. 580-583.
- 48) Mac-Munn, The pigments of Aplysia punctata. Journ. of Physiol., 24, 1899, p. 1-10

# II. Mucine und Mucoide.

Schleimsekretion der Schnecken

1. In der äusseren Schicht der Cutis von Lungenschnecken finden sich zahlreiche Drüsen, deren Ausführungsgänge sich zwischen den Epithelzellen öffnen. Die bauchigen Drüsen bestehen aus einer Tunica propria, die von grossen, rundlichen Zellen erfüllt ist. Diese Drüsen sondern den Schleim ab, der die Lungenschnecken bedeckt [vergl. Bronn<sup>4</sup>)]. Der Austritt des zähen Schleimes wird in hohem Grade gesteigert, wenn man die Tiere irgendwic, z. B. durch Einlegen in warmes Wasser, reizt [Braconnot<sup>2</sup>)].

Hammarsten ) gewann das reine Sekret jenes Teiles der Manteloberfläche, welcher bei der Erzeugung des Winterdeckels (Epiphragmas) beteiligt ist, in folgender Weise: die Schnecken (Helix pomatia) wurden in Wasser von 20°—30° eingelegt, worauf nach einiger Zeit ihr Fuss zum Vorschein kam. Dieser wurde nun bei jedem einzelnen Tiere mit einem Tuche festgehalten, derart, dass er nicht mehr zurückgezogen werden konnte und nunmehr der betreffende Teil der Manteloberfläche durch Berührung mit einem Glasstabe gereizt. So wurde die Sekretion einer rahmähnlichen Flüssigkeit von zäher Konsistenz hervorgerufen, die durch Herumwinden um den Glasstab frei von jeder Beimengung gesammelt werden konnte. Hammarsten hat gegen 3000 Schnecken nach dieser mühsamen Methode verarbeitet.

Das rahmähnliche Aussehen des Sekretes rührt von der Beimengung sehr zahlreicher Körnehen von kohlensaurem (vielleicht auch phosphorsaurem) Kalk her. Auf Zusatz von Essigsäure lösen sich die Körnehen unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Nach Bracannot<sup>2</sup>) hinterlässt der Schleim beim Verbrennen reichliche Mengen von Asche, die aus Calciumkarbonat, Calciumphosphat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Kaliumkarbonat besteht.

Darstellun g des Mucins

2. Mucin. Der Schleim der Schnecken verdankt seine zähe, fadenziehende Beschaffenheit dem Gehalte an einem eigenartigen Eiweisskörper, dem Mucin.

Zur Darstellung desselben verfuhr Eichwald i derart, dass er die zerkleinerten Schnecken mit Quarzsand zu einem dicken Brei verrieb, mit Wasser auskochte und die heiss filtrierte Lösung mit einem Ueberschuss von Essigsäure fällte. Der nach mehrstündigem Stehen abgesetzte Niederschlag wurde, da er sich in reinem Wasser etwas löslich erwies, erst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure und schliesslich mit Alkohol gut ausgewaschen.

Ilammarsten<sup>9</sup>) führte aber den Nachweis, dass in dieser oder ähnlicher Art durch Extraktion der ganzen Tiere gewonnene Präparate nichts weniger als einheitlich sind, vielmehr aus einem Gemenge von mindestens 4 verschiedenen chemischen Individuen bestehen. Ausser 2 eigentlichen Mucinen, welche der genannte Forscher nach ihrer Provenienz als Mantel- und Fussmucin unterscheidet, findet sich darin ein der sogen. Eiweissdrüse entstammendes Glykoproteid und ein aus der Leber extrahiertes Nukleoalbumin (vergl. Verdauung).

Zur Darstellung des Mantelmucins (bez. Mucinogens) in wirklich reinem Zustande sehlug *Hammarsten* 9) den mühsamen, aber

einzig zum Ziele führenden Weg ein, in der oben geschilderten Art durch lokale Reizung der Manteloberfläche das frische Sekret an Ort und Stelle zu sammeln. Die um den Glasstab gewundene zähe Masse wurde durch Einwirkung von Essigsäure zum Erhärten gebracht, mit essigsäurehaltigem Wasser kalkfrei, mit Wasser säurefrei gewaschen, eventuell mit Natriumkarbonat 0,05% und wieder mit Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether behandelt.

Zur Gewinnung des Fussmucins wurden die Schnecken von Hammarsten 9) in Wasser von 20-30 eingelegt, worauf nach einiger Zeit ihr Fuss sichtbar wurde und mit einem Scherenschlage abgeschnitten werden konnte. Die Stücke wurden in sorgfältiger Weise von dem anhaftenden alkalischen Schleime befreit, sodann mit sehr verdünnter Kalilauge (0,01 %), jedoch nicht länger als zwei Stunden lang extrahiert. Die kolierte und filtrierte Mucinlösung wurde mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag gewaschen und die Lösung und Fällung eventuell wiederholt; sodann wurde (zum Zwecke der Beseitigung beigemengter Nukleoulbumine, die im Ueberschusse von Essigsäure schwer, in verdünnter Salzsäure aber leicht löslich sind) wieder in Alkali gelöst und nunmehr mit Salzsäure  $(0,1^{\circ})_0$  gefällt, der Vorgang wiederholt, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet.

3. Reines Schneckenmucin zeigt folgendes Verhalten: Es ist ein Eigenschaften des weisses, in Wasser und verdünnter Essigsäure unlösliches, in verdünnten Alkalien schwer lösliches Pulver. Die alkalische fadenziehende Lösung wird durch Alkohol, durch Essigsäure und Salzsäure gefällt; der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschusse der Säuren. Wird die alkalische Mantelmucinlösung mit 1/4 Volumen gesättigten Natriumchlorids versetzt und sodann mit Essigsäure schwach angesäuert, so bleibt die Fällung aus, während die kochsalzhaltige Lösung des Fussmucins nicht ganz mit Säure neutralisiert werden kann, ohne eine Fällung zu geben. Die saure kochsalzhaltige Lösung wird von Ferrocyankalium nicht gefällt; dagegen wird das Mucin von Kaliumquecksilberjodid (bei Gegenwart von Säure) und von Tannin niedergeschlagen. Ebenso geben auch Schwermetallsalze Fällungen. Das Mucin zeigt die Xantoproteinreaktion, wie auch die Reaktionen von Millon und Adamkiewicz in ausgeprägter Weise. Bei Digestion mit Speichel liefert es keinen Zucker; auch widersteht es der Verdauung mit Pepsinsalzsäure [Hammarsten 9)].

Bereits bei Braconnot<sup>2</sup>) findet sich die auffallende Angabe, dass Schneckenschleim, sich selbst überlassen, binnen 2-3 Tagen sich verflüssigt, seine Fällbarkeit durch Säuren einbüsst und angeblich in eine durch Hitze koagulierbare Substanz übergeht, während der frische Schleim beim Erwärmen nicht gerinnt. Auch Hammarsten beobachtete, dass Mucin in Wasser binnen 6-48 Stunden seine zähschleimige Beschaffenheit verliert und dünnflüssig wird. Ein genaues Studium dieser Erscheinung ergub, dass zunächst eine durch Essigsäure fällbare Substanz auftritt, die sich nur in ihrem physikalischen, nicht aber in ihrem chemischen Verhalten und ihrer analytischen Zusammensetzung vom typischen Mucin unterscheidet. Dieses Produkt geht dann in eine peptonartige Substanz über. Es liegt nahe, diese Umwandlungen auf die Gegenwart eines autolytischen Fermentes im Schleimsekrete zurückzuführen.

Hammarsten ist der Meinung, der Schleimstoff sei im Mantelsekrete in Form eines in sehr verdünnten Alkalien fast unlöslichen .. Mucinogens" enthalten, das erst durch Alkalieinwirkung in typisches Mucin übergeht. Die analytische Zusammensetzung beider Produkte, ebenso wie des Fussmucins, ist jedenfalls eine gleichartige.

> Mantel-Mucin C 50,34 % H 6,84 % N 13,47 % , 50,30 , 6,84 , 13,62 , 1,171 , 50,45 , 6,79 , 13,66 , 1,16 , Mantel-Mucinogen Fuss-Mucin

Kohlebydrat

4. Zersetzungsprodukte des Mucins. Durch Zerkochen von Mucin mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Eichwald 5) eine Lösung, aus der durch Neutralisation ein "Acidalbumin" (Panum) gefällt wurde. Durch Eindampfen der mit Kaliumkarbonat neutralisierten Zersetzungsflüssigkeit und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol erhielt er eine Kupferhydroxyd kräftig reduzierende Substanz, die er als Trauben-

zucker ansprach.

Landwehr<sup>7,8</sup>) bestätigte die Angaben Eichwald's über Zuckerabspaltung aus Mucinniederschlägen. Die durch Zerkochen von Mucin mit Schwefelsäure 1 % erhaltene reduzierende Flüssigkeit wurde mit Baryumkarbonat neutralisiert, filtriert, das Filtrat eingedunstet, der Rückstand mit kochendem Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit alkoholischer Kalilauge gefällt. Die Lösung des so erhaltenen Niederschlages reduzierte Kupferoxyd, und Landwebr glaubte umsomehr, dass es sich um Traubenzucker handle, als er Vergährung mit Hefe beobachtet zu haben meinte. Er gelangte aber zu der irrigen Annahme, das Kohlehydrat sei nicht dem Mucin als solchem eigentümlich; es entstamme vielmehr der Beimengung einer glykogenartigen Substanz, des Achrooglykogens.

Das Achrooglykogen Zur Darstellung des vermeintlichen Achrooglykogens liess Land-Landwehr's wehr das Mucin in Berührung mit Kalilauge  $5\,^\circ/_0$  stehen. Zunächst entstand eine zähe fadenziehende Masse; diese verlor aber bald ihre Viskosität, wurde dünnflüssig und zeigte das Verhalten einer Alkalialbuminatlösung. Diese wurde durch Jodquecksilberkalium und Salzsäure vom Eiweiss befreit und das Filtrat durch Zusatz von Alkohol gefällt. Der weisse amorphe Niederschlag wurde durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt.

Das so erhaltene weisse Pulver erwies sich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether; die Lösung gab mit Jod keine Färbung, löste Kupferoxyd mit blauer Farbe, ohne es jedoch zu reduzieren, und wurde durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt. Durch die Einwirkung kochender Mineralsäuren, ebenso wie auch durch Speichel oder Diastase wurde das "Achrooglykogen" angeblich in Dextrin und Traubenzucker Analytische Angaben fehlen, ebenso wie auch den Anübergeführt. gaben Landwehr's nicht zu entnehmen ist, ob denn das Präparat auch

auf seinen Gehalt an Stickstoff geprüft worden sei.

Landwehr 8) ging dann auch weiter und behauptete, es sei ihm gelungen, künstliches Weichtiermucin darzustellen: "Man bereite sich", sagt er, "einen Auszug aus Weinbergschnecken, am besten zur Zeit, wo sie arm an Achrooglykogen sind, mit schwacher Sodalösung oder mit Kalkwasser. Misst man davon zwei gleiche Portionen ab und setzt zu einer derselben etwas Achrooglykogenlösung und fällt nun beide

Portionen mit Essigsäure, so erhält man immer aus der mit Achrooglykogen versetzten Portion mehr Mucin als aus der anderen. Achrooglykogen allein fällt durch Essigsäure nicht. Dieser Versuch zeigt wohl evident, dass auch das Mucin der Weinbergschnecken ein Gemenge von Achrooglykogen und Eiweiss sei."

Hammarsten 9) vermochte sich bei genauer Nachprüfuug der Angaben Landwehr's der Annahme des letzteren, der Mucinzucker entstamme einer Glykogenbeimengung, keineswegs anzuschliessen. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung ergiebt sich schon aus dem Umstande, dass die Abspaltung von Kohlehydrat beim Kochen von Mucin mit Säuren nur langsam vor sich geht und eine Zuckerhildung beim Digerieren mit Speichel nicht beobachtet wird.

Hammarsten liess gereinigtes Mantelmucinogen mit Kalilauge 10% bei Zimmertemperatur stehen. Nach 14 Tagen hatte sich die anfänglich kolloidähnliche Masse verflüssigt. Es wurde nunmehr schwach angesäuert, die ziemlich reichliche Fällung abfiltriert und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Der erhaltene Niederschlag, der mit Wasser zu einer kleisterartigen Masse aufquoll, wurde wiederum 8 Tage lang mit Kalilauge 15 % stehen gelassen; sodann wurde mit Essigsäure neutralisiert, stark eingeengt, mit einem Ueberschuss von Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, nach Behandlung mit Alkohol und Aether über Schwefelsäure getrocknet, und das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol noch einmal wiederholt.

Die so erhaltene Substanz, die, einer von Landwehr eingeführten Tierisches Terminologie folgend, als tierisches Gummi bezeichnet wurde, bildete ein weisses Pulver, das keine Eiweissreaktionen mehr gab und sich in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löste. Die Lösung gab mit Kupfersulfat und Alkali gekocht, einen bläulichweissen Niederschlag und wurde von Bleiessig gefällt; sie erwies sich rechtsdrehend. Von Speichel wurde die Substanz nicht verändert, dagegen beim Kochen mit verdünnter Säure in eine reduzierende Verbindung übergeführt.

Zur Untersuchung des Stickstoffgehaltes diente die Lasseigne'sche Probe. "Ich muss bemerken", sagt *Hammarsten*, "dass ich im ganzen dreimal versucht habe, nach dem obigen Verfahren aus dem Mantelmucin tierisches Gummi darzustellen, dass ich aber nur einmal ein ganz stickstofffreies Präparat erhalten habe. In den anderen Fällen erhielt ich zwar Substanzen, die wie tierisches Gummi sich verhielten und deren Lösung von Eiweissreagentien nicht getrübt wurden, die aber noch als stickstoffhaltig sich erwiesen . . . . Bei unserer gegenwärtigen Kenntnis von dem tierischen Gummi dürfte es deshalb auch erlaubt sein, diese Substanz bis auf weiteres mit tierischem Gummi zu identifizieren."

Hammarsten gelangte also dazu, die von Landwehr aufgestellte Hypothese, die Mucine seien keine chemischen Individuen, dern Gemenge von Globulinen und Kohlehydraten, zurückzuweisen. Er betonte vielmehr, dus Schneckenmucin sei ein zusammengesetztes Proteïd, das beim Kochen mit Säuren eine reduzierende, aber nicht gärungsfähige Substanz liefert.

Diese Auffassung Hammarsten's findet ihre volle Bestätigung in den ungezählten Thatsachen, die seit der Veröffentlichung seiner wichtigen Untersuchungen über Schneckenmucin (1885), hinsichtlich der Beteiligung

von Kohlehydratkomplexen am Aufbau der Eiweisskörper ermittelt worden sind. Es hat sich ergeben, dass einerseits Zuckergruppen in dem Moleküle sehr zahlreicher Eiweisskörper enthalten sind, dass aber andererseits gerade die Mucine hinsichtlich der Menge der in ihnen

enthaltenen Kohlehydrate eine bevorzugte Stellung einnehmen.

Die Frage des tierischen Gummis liegt gegenwärtig so, dass, wie aus Untersuchungen von Schützenberger, Pavy, Fr. Müller und Weydemann\*), Fränkel\*) u. A. hervorzugehen scheint, durch Einwirkung von Alkalien unter gewissen Verhältnissen ein "stickstoffhaltiges Polysaccharid" aus manchen Eiweisskörpern abgespalten werden dürfte, d. h. ein Komplex, der keine Eiweissreaktionen mehr giebt und beim Kochen mit Säuren reduzierende zuckerartige Substanzen liefert. Andererseits kann es nach den Untersuchungen von Hammarsten (Lehrbuch der physiol. Chemic, 3. Aufl. 1895, p. 39) und Folin (Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 23, 1897, p. 347.) keinem Zweifel unterliegen, dass das aus Submaxillarismucin nach Landwehr's Verfahren dargestellte tierische Gummi nichts anderes ist, als ein Gemenge von Mucinalbumosen.

Was die Natur des reduzierenden, durch Säuren abspaltbaren Mucinzuckers betrifft, hat Fr. Müller denselben bei Untersuchung des Sputummucins als Glykosamin erkannt (s. u.). Amidierte Zucker kommen überall dort zum Vorschein, wo auch immer ein Eiweisskörper auf das in ihm enthaltene Kohlehydrat untersucht wird. Es liegt daher die Annahme nahe, dass auch der Zucker des Schneckenmucins eine Amidohexose sein dürfte.

Im Widerspruche zu dieser Annahme scheint die Thatsache zu stehen, dass ein so ausserordentlich verlässlicher Forscher, wie Hammarsten, das "tierische Gummi" aus Schneckenmucin, wenn auch nur in einem einzigen Falle, stickstoffrei gefunden hat. Doch dürfte sich

der Sachverhalt folgendermassen erklären:

Hammarsten bediente sich zum Zwecke des Stickstoffnachweises der Lasseigne'schen Probe, die darauf beruht, dass stickstoffhaltige organische Substanzen, mit metallischem Kalium oder Natrium erhitzt, Cyankalium bilden, welches leicht durch Ueberführung in Ferrocyankalium identifiziert werden kann (Bildung von Berlinerblau bei Gegenwart von Eisenchlorid). Die Lasseigne'sche Probe galt früher für vollkommen verlässlich und wurde daher von den Chemikern ganz allgemein gebraucht. Kürzlich hat es sich aber herausgestellt, dass die Reaktion unter gewissen Umständen versagt.

So macht denn auch Folin in Bezug auf das "tierische Gummi" aus Schneckenmucin folgende Bemerkung: "Professor Hammarsten hat mich autorisiert, mitzuteilen, dass er nunmehr, seitdem er sich wiederholt von der Unverlässlichkeit der Lasseigne'schen Probe bei kleinen Substanzmengen überzeugt hat, für die Abwesenheit von Stickstoff in der obengenannten kleinen Substanzmenge nicht einstehen kann. Mit Rücksicht auf das Submaxillarismucin hat Hammarsten dagegen ganz bestimmt erklärt, dass er aus demselben nie ein stickstofffreies Kohle-

<sup>\*)</sup> Hinsichtlich der Litteratur dieses Gegenstandes sei verwiesen auf: H. Weyde mann, Ueber das tierische Gummi und seine Darstellbarkeit aus Eiweiss. Inaug.-Diss., Marburg, 1896; und S. Fränkel, Ueber die Darstellung der sogen. Kohlehydratgruppe des Eiweisses. Sitzungsbericht der K. Akad. d. Wiss., Wien, 15. Dez. 1898.

Er erhielt stets sauer reagierende, stickhydrat hat darstellen können.

stoffhaltige Spaltungsprodukte."

Während der Kohlehydratgruppe im Schneckenmucin grosse Auf- Aromatimerksamkeit geschenkt worden ist, scheint dies bezüglich der anderen Komplex am Aufbau des Mucinmoleküls beteiligten Komplexe nicht der Fall zu sein. Eine systematische Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Mucins steht noch aus.

Einer Veröffentlichung von Wälchi<sup>6</sup>) ist zu entnehmen, dass aromatische Komplexe im Schneckenmucin enthalten sind. Der Genannte stellte Mucin aus Weinbergschnecken dar und überliess dasselbe unter Zusatz von etwas Ochsenpankreas 9 Tage lang der Fäulnis. Das Produkt wurde sodann der Destillation unterworfen und das Destillat unter Zusatz von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt. Aether hinterliess beim Abdunsten ein Oel; dieses wurde mit Wasser Aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten Indol in ansgekocht. Form krystallinischer Blättchen ab. Die vom auskrystallisierten Indol abgetrennte Flüssigkeit wurde mit Kalilauge versetzt, durch Destillation von Indolresten befreit, dann mit Schwefelsäure übersättigt und wieder destilliert. Nunmehr ging Phenol über (kenntlich am Geruch und an der Ueberführung in Tribromphenol).

5. Glykoproteid in der Eiweissdrüse der Schnecken. Das Man- Glykoproteid der tel- und Fussmucin der Schnecken enthält nach Hammarsten mehr Eiweissals  $13~^{\circ}/_{\circ}$  Stickstoff. Dagegen hatten *Eichwald* und *Landwehr* bei Untersuchung ihrer, durch Extraktion der ganzen Tiere gewonnenen Mucine einen Stickstoffgehalt von nur  $8-9 \%_0$  gefunden. Ihre Präparate waren daher offenbar mit einer stickstoffarmen Verbindung ver-unreinigt. Hammarsten ermittelte, dass es sich um ein Glykoproteid aus der sogenannten Eiweissdrüse der Schnecken handle.

Zur Darstellung desselben wurden die Eiweissdrüsen herauspräpariert, unmittelbar nach der Herausnahme fein zerrieben und mit Wasser extrahiert; die wässerige Lösung wurde mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag in verdünntem Alkali gelöst, der Vorgang 3-4mal wiederholt und die Substanz schliesslich nach Behandlung mit Alkohol

und Aether getrocknet.

Eine Reihe von Analysen führte zu den Mittelwerten C 46,99 %, H 6,78 %, N 6,08 %, S 0,62 %, P 0,47 %, Asche 0,998 %. Die schwach alkalische, opalisierende Lösung gerann nicht beim Kochen und wurde durch Säurezusatz gefällt. Der Niederschlag erwies sich unlöslich im Ueberschuss von Essigsäure, leicht löslich dagegen in überschüssiger Salzsäure. Die Lösung des Glykoproteids war fällbar durch Tannin, Kaliumquecksilberjodid und Kupfersulfat, nicht aber durch Sättigung mit Magnesiumsulfat oder Natriumchlorid und ebensowenig durch Quecksilberchlorid oder Ferrocyankalium; sie gab die Reaktionen von Millon und Adamkiewicz. Bei der Verdauung mit Pepsinsalzsäure erfolgte Abscheidung des grobflockigen Niederschlages einer nukleinartigen Substanz.

Hammarsten 9) liess die Lösung des Glykoproteids in Kalilauge (5-10%) einige Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann wurde mit Salzsäure neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat durch abwechselnden Zusatz von Kaliumquecksilberjodid und Salzsäure von

peptonartigen Substanzen befreit und sodann mit Alkohol gefällt. Der schneeweisse Niederschlag wurde durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Die so erhaltene Substanz wurde, mit Rücksicht darauf, dass sich ihre Lösung linksdrehend erwies, als "tierisches Sinistrin" bezeichnet. Die Lösung wurde von Jod nicht gefärbt, von Mineralsäuren, Tannin, Kupfersulfat und Bleiacetat nicht getrübt, wohl aber von Bleiessig gefällt. Durch Speichel wurde das Sinistrin nicht verzuckert, dagegen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in eine ziemlich stark süssschmeckende Substanz übergeführt. Der Zucker, der nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnte, war fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Alkohol, gab die gewöhnlichen Reduktionsreaktionen der Zucker und erwies sich rechtsdrehend und gärungsfähig. Hammarsten fand die Zusammensetzung des Sinistrins: C 43,10-43,23, H 6,26-6,29; die Lasseignesche Stickstoffprobe fiel negativ aus. Wenn man auch, dem oben Gesagten zufolge, auf letzteren Umstand keinen allzu grossen Wert legen darf, erscheint die bestimmte Angabe, dass der aus Sinistrin erhaltene Zucker gärungsfähig sei, beachtenswert, da das typische Glykosamin nicht gärungsfähig ist. Es drängt sich die Frage auf, ob denn nicht vielleicht in manchen eiweissartigen Substanzen neben einem Amidozucker eine gewöhnliche Hexose enthalten sein könnte. Eine Aufklärung dieser Verhältnisse wäre daher sehr wünschenswert. Erfreulicherweise stellen Fr. N. Schulz und Ditthorn 18), die kürzlich in der Eiweissdrüse des Frosches einen neuen Amidozucker, das Galaktosamin, aufgefunden haben, spezielle Untersuchungen über die Natur des im Glykoproteid der Schneckeneiweissdrüse enthaltenen Zuckers in Aussicht Allerdings dürfte sich das Sammeln ausreichenden Versuchsmaterials mühsam gestalten, da, den genannten Autoren zufolge, 1200 Schnecken nur 75 g des gereinigten Glykoproteids lieferten.

Eibüllen der Sepien 6. Sekret der Nidamentaldrüse der Cephalopoden. Ebenso wie die Eiweissdrüsen der Schnecken, stehen die Nidamentaldrüsen der Cephalopoden in spezieller Beziehung zum Sexualapparate. Die Nidamentaldrüsen sind grosse, an der Bauchseite in der Nähe der Geschlechtsöffnung ausmündende Drüsen, deren erhärtetes Sekret die Eihüllen bildet. Während bei manchen Cephalopodenarten, so insbesondere bei Loligo, die Eier in grosser Zahl in eine gallertige, cylindrische Hülle eingeschlossen erscheinen, wird bei den Tintenfischen (Sepien) jedes einzelne Ei von einer gesonderten Hülle umgeben. Die Sepieneier sind relativ gross; sie sind in ihrem Ausschen Sagokörnern ähnlich. Jedes Ei steckt in einer derben, rundlichen Hülle, die an einem Pole zu einem Stiele verlängert ist. Die Eier werden in grosser Zahl durch die Stiele der Eihüllen zu traubenförmigen Gebilden vereinigt und an unterseeische Gegenstände geheftet. Diese "Seetrauben" erscheinen meist schwarz gefärbt, da in der Regel dem Sekrete vor dem Erhärten schwarzer Tintenfarbstoff (s. o.) beigemengt wird. Ausnahmsweise findet man auch farblose Seetrauben.

Der Verfasser <sup>14</sup>) hat die Eihüllen der Sepien zum Gegenstande einer speziellen Untersuchung gemacht. Man gewinnt dieselben, indem man in frischem Zustande die Spitze jeder einzelnen Eihülle abschneidet und nun in vorsichtiger Weise das darin enthaltene Ei herausdrückt,

eine bei Verarbeitung grosser Mengen langwierige und mühsame Arbeit, der der Versasser ohne die thätige Beihülfe seiner Frau schwerlich ge-

wachsen gewesen wäre.

Der zufällige Fund einer aus farblosen (nicht durch beigemengte Sepientinte verunreinigten) Eihüllen bestehenden Seetraube ermöglichte die Analyse des durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigten Proteids. Dieselbe ergab eine Zusammensetzung (C 49,70 %, H 6,96 %, N 10,75 %,), welche derjenigen mancher Mucine, so insbesondere des von *Hammarsten\**) aus Ovarialcysten gewonnenen Pseudomucins (C 49,75 %, H 6,98 %, N 10,28 %,) nahesteht.

Spaltungsversuche ergaben auch thatsächlich die Zugehörigkeit der

Spaltungsversuche ergaben auch thatsächlich die Zugehörigkeit der Substanz zu den Glykoproteiden, d. h. den zuckerabspaltenden Eiweisskörpern. Quantitative Bestimmungen der durch andauerndes Zerkochen mit verdünnter Salzsäure abgespaltenen Zuckermenge (durch Titration der Zersetzungsflüssigkeit nach Fehling ausgeführt) zeigten, dass das Molekül dieses Eiweisskörpers mindestens zu einem Drittel aus

Kohlehydratkomplexen bestehen müsse.

Zur Isolierung des Zuckers wurden die mit kochendem Wasser, mit Alkohol uud Aether erschöpften Eihüllen fein gepulvert und einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die vom ungelösten Rückstande abfiltrierte Zersetzungsflüssigkeit musste nun zunächst von eiweissartigen Substanzen (Albumosen und Peptonen) möglichst vollständig befreit werden. Es gelingt dies am besten durch Fällung mit Phosphorwolframsäure. Man erhält so ein farbloses, wasserhelles, saures Filtrat, das durch Zusatz einer Lösung von krystallisiertem Eieralbumin von überschüssiger Phosphorwolframsäure, dann durch genaue Neutralisation von Albumin befreit werden kann\*).

Man bekommt so schliesslich eine farblose Flüssigkeit, die weder die Biuretreaktion noch irgend eine andere Eiweissreaktion mehr giebt. Zum Zwecke der Abscheidung des darin in reichlicher Menge enthaltenen Zuckers wurde nunmehr nach dem Verfahren von Schotten-Baumann benzoyliert, d. h. mit Benzoylchlorid und Natronlauge anhaltend geschüttelt. Das in Gestalt einer zähen Masse abgeschiedene Reaktionsprodukt erhärtete unter verdünntem Ammoniak zu einem körnig krystallinischen, schneeweissen Pulver, das nach sorgfältigem Auswaschen im

Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Das Benzoylprodukt erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther und Eisessig. Die Lösung in Chloroform wurde durch Petroläther gefällt; aus der Lösung in heissem Benzol schied sich die Substanz beim Erkalten ab. Alle Versuche, das Produkt mit Hülfe dieser Lösungsmittel in die Form makroskopischer Krystalle überzuführen, blieben vergeblich. Die Analyse des Präparates (C 70,46%, H 5,34%, N 1,85%) gab Werte, die annähernd mit der Zusammensetzung eines Glykosaminpentabenzoates übereinstimmten.

Es gelang auch, aus der vorerwähnten stark rechtsdrehenden Zersetzungsflüssigkeit durch Phenylhydrazin ein Osazon zu erhalten, das sich nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Pyridin (Neu-

berg) in Form feiner Nädelchen präsentierte.

<sup>\*)</sup> Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 3. Aufl., p. 366.
\*) Das Eieralbumin verwandelt sich in der salzsauren Lösung in Acidalbumin, welches letztere durch Neutralisation gefällt wird.

Es ergab sich ferner, dass der Zucker aus methylalkoholischer Lösung durch methylalkoholisches Barythydrat gefällt werden kann. Man erhält so eine Barytverbindung des Zuckers in Form eines lichtgelben, in Wasser leicht löslichen Pulvers. Die Lösung reduziert sehr kräftig und wird durch Kohlensäure nicht getrübt. Durch Einwirkung von Salpetersäure konnte daraus keine Schleimsäure erhalten werden. Der Zucker bildet also kein Analogon zu dem von Fr. N. Schulz und Ditthorn 13) aus der Eiweissdrüse des Frosches dargestellten Galaktosamin. Es scheint vielmehr, dass für die dem Molluskenstoffwechsel entstammenden mucinartigen Substanzen amidierte Zucker vom Typus des Glykosamins charakteristisch sind.

# Anhang.

# Der Byssus.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass sehr zahlreiche Acephalen sich an Fremdkörper mittelst des sogenannten Byssus anheften. Betrachtet man z. B. einen Haufen Miesmuscheln, so bemerkt man die Byssusfäden ohne weiteres. Die Verbreitung des Byssus bei Acephalen ist eine so allgemeine, dass manche Zoologen dieses Sekret zu einem Merkmale der ganzen Gruppe machen wollten [vergl. Boutan 26]. Jedenfalls findet sich eine Byssussekretion bei der Mehrzahl der Muscheln im Jugendzustande, bei manchen Muscheln, z. B. bei Pinna, Mytilus, Pecten, Tridacna etc., auch beim erwachsenen Tiere. Eine Muschelart (Modiola vestita) umgiebt ihre ganze Schale mit einem sackartigen, aus einem Filze von Byssusfäden bestehenden Gewebe.

Der Byssus ist das Sekret einer in einer Furche an der Fussbasis gelegenen Drüse, der Byssusdrüse. Bei der Sekretion der Fäden wird die Spitze des Fusses der Byssusdrüse genähert, das Sekret einer daselbst gelegenen Drüse mit demjenigen des erstgenannten Organs vereinigt und der Byssusfaden durch die Furche des Fusses hindurchge-

zogen [vergl. Hajek 28)].

Der Byssus soll nicht nur zur Fixation, sondern in einem gewissen Sinne auch der Ortsbewegung dienen, indem die Muschel bisweilen, nachdem sie einen Byssusfaden fixiert hat, einen zweiten in etwas grösserer Entfernung befestigt und dann ihren Zusammenhang mit dem ersten löst. P. Fischer beobachtete einen Pecten varians, der im Laufe von 8 Tagen 60 Fäden abgesondert hatte und so allmählich 60 Centimeter an der Glaswand des Aquariums emporgekrochen war [citiert nach Vogt und Yung 25)]. Ein solcher Bewegungsmodus setzt wohl eine gewisse Elasticität oder aber eine allmähliche Schrumpfung, jedenfalls aber die Möglichkeit einer Verkürzung seitens der Fäden voraus.

Die oft erwähnten "Byssusgewebe" der Alten scheinen aus Fasern verschiedener Pflanzen bereitet worden zu sein. Die ältesten Nachrichten über die industrielle Verarbeitung von Muschelbyssus dürften von Tertullian aus dem 2. Jahrhundert nach Christus herrühren [vergl. die historischen Angaben von A. Müller 17]].

Der Byssus hat im Laufe der Zeiten die sonderbarsten Deutungen erfahren. Aristoteles war der Ansicht, dass die Steckmuschel aus dem Byssus entstehen. Blainville behauptete (1825), der Byssus sei gar kein Drüsensekret, sondern ein Bündel von Muskelfasern.

Früher scheint der Byssus eine ziemlich ausgebreitete industrielle Verwertung gefunden zu haben. So schreibt Argenville 15) [1772], die Hauptbeschäftigung der Frauen von Messina, Palermo und Smyrna bestehe darin, den Byssus zu Handschuhen und Strümpfen zu verarbeiten; und auch gegenwärtig noch werden die Byssusfäden der im Busen von Tarent gesammelten Steckmuscheln in Neapel zu mancherlei Stickereien und Webereien verwendet [vergl. Bronn 21)].

Der Byssus besteht aus braunen Fäden. Dieselben sind unlöslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in heisser konzentrierter Essigsäure. Auch von konzentrierten Mineralsäuren wird der Byssus nur langsam angegriffen. Konzentrierte Salzsäure giebt bei anhaltendem Erwärmen eine braune Lösung ohne eine Spur von Violettfärbung. Salpetersäure färbt die Fäden strohgelb [Lavini 16], Scharling 18), Schlossberger 20)]. Ammoniak bewirkt keine Lösung. Hinsichtlich des Verhaltens gegen Kalilauge lauten die Angaben widersprechend: Nach Scharling 18) wird Byssus von Kalilauge leicht gelöst, wogegen Schlossberger 20) betont, dass er selbst von kochender Kalilauge von 50 % nur langsam angegriffen wird. Nach Lavini 16) soll die Substanz keinen leicht abspaltbaren Schwefel enthalten, während Scharling feststellt, dass beim Ansäuern der Lösung in Alkali Schwefelwasserstoff entweicht. Die Lösung in Essigsäure wird von Tannin und von Quecksilberchlorid gefällt. Die Millon'sche Reaktion scheint dem Byssus als solchem nicht eigentümlich zu sein; nach Krukenberg 22) verschwindet sie nach Maceration der Fäden mit Natronlauge.

Leuckart 19) hielt den Byssus für Chitin, eine Annahme, die von Schlossberger 20) in Hinblick auf den hohen Stickstoffgehalt des ersteren

(12,2—13,9°/<sub>0</sub>) entschieden zurückgewiesen wurde. Krukenberg bezeichnete den Byssus, ohne triftige Gründe anzuführen, als eine dem Conchiolin nahestehende Substanz. Thatsächlich handelt es sich um eine Verbindung, die vermutlich den Proteiden zugezählt werden darf, deren genauere chemische Charakteristik aber noch

aussteht.

### Litteratur.

### Mucine und Mucoide.

- 1) O. Figuier, Observations sur les escargots. Journ. de Pharmacie, 3. Série, 26, 1840, p. 113.
- 2) H. Braconnot, Analyse des Limaces. Annales de Chimie et de Physique, 3. Série, 16, 1846, p. 313-324.
- 3) Gobley, Recherches chimiques sur le limaçon de vigne. Journ. de Pharmacie, 3. Série, 33, 1858, p. 163-164.
  4) H. G. Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 3, Malakozoa, p. 1177,
- Leipzig 1861.
- 5) Eichwald, Ueber das Mucin besonders der Weinbergschnecke. Annalen d. Chemie u. Pharm., 134, 1865, p. 177—211. Würzburger med. Zeitschrift, 5, p. 281.

  6) G. Wälchi, Fäulnis des Elastin und Mucin. Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 17, 1878,
- p. 71-75.
- 7) H. A. Landwehr, Ueber ein neues Kohlehydrat (Achrooglykogen) in der Weinbergschnecke. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 6, 1881, p. 74-77.

Die

- 8) H. A. Landwehr, Ueber Mucin, Metalbumin und Paralbumin. Ibid., 8, 1883, p. 117.
- 9) O. Hammarsten, Ueber Mucin und mucinähnliche Substanzen. Pflüger's Archiv f.
- Physiol., 36, 1885, p. 373 ff.

  10) H. A. Landwehr, Ueber die Bedeutung des tierischen Gummis. Ibid., 39, 1886, p. 196.
- 11) L. Liebermann, Kritische Betrachtung der Resultate einiger neuerer Arbeiten über das Mucin. Biol. Centralblatt, 7, 1887, p. 54-64.
- 12) L. Camus, Quelques expériences sur une agglutinine produite par la glande de l'albumin de l'Hélix. Compt. rend. Soc. Biol., 1899, p. 924. Vergl. auch: Compt. rend.
- de l'Acad., 129, p. 233.
  13) F. N. Schulz u. F. Ditthorn, Galaktosamin, ein neuer Amidozucker als Spaltungsprodukt des Glykoproteids der Eiweissdrüse des Frosches. Zeitschr. f. phys. Chemie, 29, 1900, p. 374, 378, Anm.
- 14) O. v. Fürth, Ueber Glykoproteide niederer Tiere. Hofmeister's Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie, Bd. 1, Heft 5 u. 6, 1901.

#### Byssus.

- 15) D. v. Argenville, Conchiologie. Wien 1772, p. 77 u. 250 (cit. nach Müller, s. u.). 16) Lavini, Essai chimique sur le Byssus de Pinna nobilis. Memorie della R. Accad. delle
- Scienze di Torino, 38, 1835, p. 111-115.

  17) A. Müller, Ueber den Byssus der Acephalen. Wiegmann's Archiv für Naturgesch.,
  3. Jahrg., Bd. 1, 1837, p. 1-47. Vergl. auch: De Bysso Acephalorum. Diss.
- Berlin, 1836.
- 18) Scharling, Ueber die chemischen Bestandteile des Byssus mytili etc. Annalen d. Chemie u. Pharm. 41, 1842, p. 48—49.

  19) Leuckart, Ueber das Vorkommen und die Verbreitung des Chitins. Wiegmann's Arch.
- für Naturgeschichte, 18. Jahrg., Bd. 1, 1852, p. 25.
- 20) J. Schlossberger, Zur Kenntnis der Muschelschalen, des Byssus und der Chitinfrage.
   Annalen d. Chemie u. Pharm. 98, 1856, p. 109-114.
   21) H. G. Bronn, Klassen und Ordnungen der Weichtiere, Bd. 3, 1. Abt., 1862, p. 516.
- 22) Krukenberg, Vergleichende Studien, 2. Reihe, 1. Abt., 1882, p. 59.
- 23) G. v. Hajek, Handbuch der Zoologie, Bd. 3, p. 51, Wien 1885.
- 24) Krukenberg, Vorträge, 1886, p. 208.
- 25) C. Vogt u. E. Yung, Lehrbuch der vergleichenden Anatomie, I, p. 769, Braunschweig
- 26) L. Boutan, Recherches sur le Byssus des Lamellibranches. Arch. de Zool. expér. (3). 3, 1895, p. 297—338.

# III. Die Seide.

1. Der Sekretionsapparat. Die Seide ist ein gewissen Lepido-Seidendrüsen pterenraupen eigentümliches Sekret, dessen sich dieselben zur Herstellung ihrer Cocons bedienen. Am bekanntesten und wegen seiner ausgedehnten industriellen Verwertung dem Studium weitaus am besten zugänglich ist das Seidensekret von Bombyx mori, dem Seidenspinner.

Die seidenbereitenden Drüsen von Bombyx bestehen aus 2 Schläuchen, die zusammengerollt unter dem Verdauungstrakte liegen. Sie enthalten grosse polygonale Sekretionszellen mit verästelten Kernen. Beide Schläuche vereinigen sich im vorderen Teile des Körpers zu einem gemeinsamen Ausführungsgange; nicht weit vom Vereinigungspunkte nimmt derselbe die Ausführungsgänge kleiner accessorischer Drüsen auf. Der Seidengang mündet an der Unterlippe des Wurmes aus. Die Schläuche sind von einer viscösen, an der Luft erhärtenden Masse erfüllt. Die beiden Seidenströme, welche den paarigen Drüsen

entstammen, fliessen im gemeinsamen Ausführungsgange nicht zusammen, sondern werden durch ein zähes Sekret, welches wahrscheinlich aus den accessorischen Drüsen kommt, aneinander gekittet. Der Seidenfaden, welcher zur Bereitung des Cocons dient, ist also eigentlich ein Doppelfaden. Der gemeinsame Ausführungsgang besteht aus einem Chitincylinder mit sehr elastischen Wänden. Kräftige Muskeln heften sich derart an dieselben an, dass sie der Elasticität der Wandungen entgegenzuwirken vermögen. So kommt ein Pressapparat zustande, mit Hilfe dessen die Dicke des Fadens reguliert werden kann. Die Raupe arbeitet nun in der Art, dass sie den Anfang des Fadens an irgend einem Gegenstande befestigt, den dünnen Cylinder des schnell erhärtenden Sekretes durch Zurückziehen des Kopfes abhaspelt und unter drehenden Bewegungen geschickt in Kreise und Zickzacktouren legt. Die Fäden erreichen eine ausserordentlich grosse Länge. Malpighi will solche von 930 Bologneser Fuss gefunden haben [Réaumur, Leuwenhoek, Mulder<sup>2</sup>), Cornalia<sup>11</sup>), Gilson<sup>38</sup>) u. a.].
Wird durch eine im Bereiche der vorderen Körpersegmente ange-

legte Ligatur der Ausführungsgang komprimiert und die Entleerung des Sekretes gehindert, so secernieren die Drüsen trotzdem weiter. Gilson 33) konnte Seidenraupen in diesem Zustande 3 Monate lang am Leben erhalten und fand hernach das Protoplasma der Drüsenzellen mit Seiden-

kügelchen vollgepfropft\*).

\*\*Blanchard\*\* und Villon\*\* glaubten gefunden zu haben, dass dem \*\*

\*\*Blanchard\*\* und Villon\*\* glaubten gefunden zu haben, dass dem \*\*

\*\*College den gefunden zu haben, dass dem \*\*

\*\*College den gefunden zu haben, dass dem \*\*

\*\*The den gefunden zu haben, dass dem ge Futter der Seidenraupen beigemengte Farbstoffe in die Seidendrüsen und das Sekret derselben übergehen. Blanc 36) gelangte jedoch bei Wiederholung dieser Versuche zu negativen Ergebnissen. Man kann bei Anwendung leicht löslicher und diffusibler Farbstoffe (z. B. Fuchsin) allenfalls eine intravitale Färbung der Drüsenzellen erzielen. Von einer Färbung des Sekretes ist aber, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, keine Rede. Die vermeintliche Färbung der Seide rührt einfach von der Verunreinigung mit Farbstoffpartikelchen her, die sich den Fäden erst ausserhalb des Körpers angeheftet haben.

2. Seidensaft. Schneidet man Seidenraupen, die eben im Ein- Seidensaft spinnen begriffen sind, auf und untersucht nun die Seidendrüsen, so findet man dieselben von einem bernstein- oder goldgelben, dicken, zähen, an der Luft erhärtenden Sekrete erfüllt. Man benutzt dasselbe in Spanien zur Anfertigung von Angelschnüren, indem man das zäh gewordene Sekret zu Fäden ausspinnt. Man kann so Fäden von grösserer Dicke und Widerstandsfähigkeit bereiten, als es diejenigen sind, die von den Raupen selbst angefertigt werden.

Durch Kochen des Sekretes mit Wasser erhält man eine Lösung. Verdünnte Säuren erzeugen darin ein Gerinnsel, das sich in der Kälte im Ueberschuss der Säure nicht löst. Gerbsäure, essigsaures Blei und Kupfersulfat, nicht aber Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Ferrocyankalium-Essigsäure bewirken gallertige Fällungen. Beim Kochen mit Natronlauge wird kein Schwefel in Form eines Sulfides abgespalten

<sup>\*)</sup> Nach den Erfahrungen der Seidenzüchter ist die Menge der Seide, welche eine Raupe produziert, der Menge der gefressenen Blätter direkt proportional [vergl. Cornalia 11].

Durch Maceration der frischen Drüsen mit Kalium-[H. Ludwig 6)]. karbonatlösung 15 % erhält man eine Flüssigkeit, die beim Schütteln leicht ein Gerinnsel absetzt; dasselbe besitzt zunächst die Zähigkeit und Elasticität der Seide, büsst dieselbe aber bald ein. Die Gerinnselbildung erfolgt auch bei Luftabschluss, soll jedoch angeblich durch die Gegenwart von Sauerstoff begünstigt werden [R. Dubois 35)]. Bolley 20) brachte den Seidensaft durch Eintragen in Alkohol zum Erstarren und analysierte die Substanz nach 20stündiger Extraktion mit kochendem Wasser. Die Analyse ergab: C 47,08 %, H 7,20 %, N 17,70 %.

Darstellung des Fibroins

3. Fibroin. Wird Seide mit Wasser ausgekocht, so geht ein Teil derselben, der Seidenleim, in Lösung, während das Fibroin (der Seidenfaserstoff Mulder's 2) zurückbleibt.

Mulder<sup>2, 4</sup>) kochte gelbe Rohseide so lange mit Wasser aus, als Tannin (Galläpfelaufguss) in der Extraktionsflüssigkeit noch einen Niederschlag erzeugte, befreite sodann den Rückstand durch Kochen mit Alkohol und Aether von einem gelben Farbstoffe und analysierte den ersteren als "Seidenfibrin".

Städeler 16) erhielt, indem er gelbe Rohseide erst 18 Stunden lang mit 5% Natronlauge und sodann mit verdünnter Salzsäure behandelte, eine farblose, nahezu aschefreie Substanz, die noch die Form, nicht aber die Zähigkeit der Seide bewahrt hatte und sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liess.

Vignon 44) extrahierte zur Darstellung von Fibroïn erst Seide mit kochendem Seifenwasser, sodann mit destilliertem Wasser und schlicsslich mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, sowie mit Alkohol.

E. Fischer und A. Skita<sup>53</sup>) verfuhren kürzlich zur Darstellung des Fibroïns in der Art, dass sie, einem Vorgange Cramer's 21) folgend, Rohseide einige Stunden lang mit Wasser im Autoklaven auf etwa 130° erhitzten. Dabei bleibt das Fibroïn unverändert, während der Seidenleim vollständig in Lösung geht; das Fibroin wird so als eine Substanz erhalten, die allerdings nicht mehr den Glanz und die Weichheit, wohl aber noch die Festigkeit der Seide besitzt. Durch Behandlung mit Alkalien wird dagegen das Fibroin verändert und in eine brüchige zerreibliche Masse umgewandelt. Da Glasgefässe beim andauernden Kochen mit Wasser genügende Mengen von Alkali abgeben, um die Veränderung des Fibroins herbeizuführen, empfiehlt es sich, die Beseitigung des Seidenleims in Porzellan- oder verzinnten Kupfergefässen vorzunehmen. Die Ausbeute an Fibroin betrug bei diesem Verfahren 68,5% der Rohseide.

Zusammen-Fibroins

Es mögen nun einige von verschiedenen Autoren ermittelte Zahlen setzung u. für die Zusammensetzung des Fibroïns hier angeführt werden:

	Mulder 4)	Vogel15)	Cramer 21)	Cramer 21)	Vignon 44)
(nach Städeler's Verfahren)					
C	49,38 %	49,99 %	48,60 %	48,39 %	48,3 %
H	6,51	6,88	<b>6,4</b> 0	6,51	6,5
Ŋ	17,60	19,03	18,89	18,40	19,2
0	26,51	24,10	26,11	26,70	26,0
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,0 %

Crookewit 5) hielt wegen der Uebereinstimmung einiger Reaktionen das Fibroïn für chemisch identisch mit der Grundsubstanz des Badeschwammes, eine Annahme, deren Haltlosigkeit bereits von Schlossberger 13) erwiesen worden ist.

Seide löst sich in konzentrierten Mineralsäuren mit ziemlich grosser Leichtigkeit bereits in der Kälte [Mulder²]]. Behandelt man Fibroïn unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die durch Alkalizusatz gefällt wird [Durrwell²4]]. Die Lösung in kalter konzentrierter Salzsäure wird durch Wasserzusatz nicht getrübt [Krukenberg²7]]; dagegen entsteht durch Eintragen derselben in ein grosses Volumen Alkohol eine gelatinöse Fällung. Wcyl³2) bezeichnete diese als "Sericoïn" und fand die Zusammensetzung der Substanz (C 48,00—48,05%, H 6,61—6,72%, N 16,12—16,53%) derjenigen des Fibroïns ähnlich; doch ist der Stickstoffgehalt ein wesentlich geringerer; ein Teil des Fibroïnstickstoffes scheint bereits in Form von Ammoniak abgespalten zu sein. Beim Kochen von Fibroïn mit konzentrierter Salzsäure tritt eine schön blauviolette Färbung auf\*).

Das Fibroïn löst sich in Eisessig bei 130—140°. Es löst sich ferner in geschmolzener Oxalsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Citronensäure und Weinsäure. Die verdünnten Lösungen geben bei Zusatz von Tannin und beim Sättigen mit Kochsalz Fällungen [Lidow <sup>26</sup>]].

Durch überhitztes Wasser von 130° wird Fibroin nicht angegriffen [Cramer<sup>21</sup>), Fischer und Skita<sup>53</sup>)]. Bei 160-200° dagegen erfolgt Lösung unter Bildung von Albumosen und Peptonen [Krukenberg<sup>27</sup>)].

Durch Kochen von Fibroin mit Kalilauge erhält man eine Lösung, die durch Säuren sowie auch durch Wasserzusatz gefällt wird [Mulder<sup>2</sup>)]. Uebergiesst man Seide mit Natronlauge und fügt eine geringe Menge Kupfersulfat hinzu, so nimmt die Lösung eine violette bis karminrote Färbung an (Biuretreaktion). Bei Anwendung einer sehr konzentrierten alkalischen Fibroinlösung erhält man eine blutrote Färbung [Vogel und Reischauer<sup>17</sup>)].

Färbung [Vogel und Reischauer<sup>17</sup>].

Kupferoxydammoniak löst Seide mit blauvioletter, Nickeloxydulammoniak mit gelbbrauner Farbe [Schlossberger<sup>13</sup>]]. Diese Reaktionen veranlassten Ozanam<sup>19</sup>) anfangs der sechziger Jahre an die Pariser Akademie die Ankündigung zu richten, man werde es künftighin nicht mehr nötig haben, die Seidenstoffe in mühsamer Arbeit zu weben, man werde sie ganz einfach aus gelöster Seide giessen. Der Autor scheint aber, begreiflicherweise, nicht imstande gewesen zu sein, sein naives Versprechen einzulösen.

Wird Seide mit konzentrierter Chlorzinklösung, die vorher durch Kochen mit Zinkoxyd genau neutralisiert worden ist, erwärmt, so geht sie leicht in Lösung. Auch in der Kälte erfolgt bereits die Verflüssigung der Seide, wenn auch langsamer. Durch Dialyse kann das Chlorzink entfernt werden und man erhält so eine klare Lösung; wird diese stark konzentriert, so gesteht sie zu einer Gallerte. Beim vorsichtigen Erhitzen der Substanz im Platintiegel bemerkt man angeblich eine schöne Purpurfärbung [Persoz 18)].

<sup>\*)</sup> Die Lösung von Fibroïn in konzentrierter Salzsäure zeigt eine specifische Drehung von 39,5° bis 48,2°, Vignon 39,41,43) ist der Meinung, dieselbe enthalte unverändertes Fibroïn.

Der Seidenfaserstoff wird von Pikrinsäure intensiv gelb gefärbt. Wird aus gemischtem Material hergestelltes Zeug oder Garn mit Pikrinsäure behandelt und hernach gut ausgewaschen, so erscheint Baumwolle vollkommen ungefärbt, Schafwolle und Seide jedoch gelb, sodass man die einzelnen Fasern voneinander unterscheiden kann [Pohl<sup>3</sup>].

Das Fibroïn giebt sowohl die Millon'sche Reaktion als auch die Xanthoproteïnreaktion, enthält also offenbar einen aromatischen Komplex. Ganz reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure bewirkt keine Färbung, wohl aber auf Zusatz von etwas salpetriger Säure. Vignon und Sisley 40) fanden die Zusammensetzung der Seide nach erfolgter Nitrierung:

C 46,8 H 6,5 N 21,6 O 25,1;

vor der Nitrierung dagegen:

C 48,3 H 6,5 N 19,2 O 26,0.

Spaltungsprodukte des Fibroïns

4. Spaltungsprodukte des Fibroïns. Hinterberger <sup>10</sup>) erhielt durch Zerkochen von Fibroïn mit verdünnter Schwefelsäure angeblich Leucin und Tyrosin\*). Städeler <sup>16</sup>) bestätigte diesen Befund und betonte, dass sich das Fibroïn hinsichtlich seines relativ grossen Tyrosinreichtums (er fand etwa 5 <sup>0</sup>/<sub>0</sub> davon) den Hornsubstanzen anreihe.

Cramer <sup>21</sup>) erhielt durch Zerkochen von Fibroïn mit verdüunter Schwefelsäure nach Neutralisation mit Kalk und Einengen der filtrierten Zersetzungsflüssigkeit eine Ausbeute von 8 % Tyrosin. Die Mutterlauge wurde durch Barytwasser und nachfolgende Fällung mit kohlensaurem Ammon von Gypsresten befreit und mit Alkohol extrahiert. Aus der eingeengten Lösung wurde angeblich eine Krystallisation von Leucin erhalten. Nach Beseitigung desselben wurde in Wasser gelöst und ein Barytrest durch Schwefelsäure beseitigt. Beim Eindunsten schieden sich harte, süss schmeckende, in Wasser leicht lösliche Krystalle ab, die, wie die Analyse lehrte, aus Glykokoll bestanden.

Schützenberger und Bourgeois 35) geben an, sie hätten bei der Spaltung von Seide durch Erhitzen mit Aetzbaryt Tyrosin, Glykokoll, Alanin (= Amidopropionsäure), Amidobuttersäure (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>) und überdies eine Amidosäure der Akrylsäurereihe C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> erhalten. Silbermann 47) nennt unter den auf diesem Wege erhaltenen Spaltungsprodukten auch noch das Ammoniak, die Essigsäure und die Oxalsäure.

 $Weyl^{32}$ ) erhielt nach 18 stündigem Zerkochen von Fibroin mit verdünnter Schwefelsäure (1:5), Neutralisation mit Baryumhydroxyd und Einengen des Filtrates zunächst eine Krystallisation von Tyrosin. Dann schieden sich reichliche Mengen von Krystallen ab, die in ihrem Aussehen dem Leuein glichen; die nähere Untersuchung ergab jedoch, dass es sich nicht um Leuein handle. Die Krystallmasse wurde mit Alkohol  $40~^{0}/_{0}$  unter Zusatz von etwas Ammoniak ausgekocht. Aus der heiss filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten weisse Spiesse ab, die durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol weiter ge-

<sup>\*) &</sup>quot;Was Hinterberger und Waltenberger, die nicht einmal das Glykokoll gefunden haben, für Leucin erklären, ist nichts anderes, als das rohe Gemisch der Aminosäuren gewesen." (E. Fischer und Skita, Zeitschrift für physiologische Chemic, Bd. 33, p. 187.)

reinigt wurden. Die Krystalle erwiesen sich als ziemlich leicht löslich im Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. wässerige Lösung war optisch inaktiv und entwickelte beim Kochen mit Natronlauge kein Ammoniak. Beim Erhitzen der Krystalle auf 237° erfolgte Zersetzung\*). Die Analyse ergab, dass dieselben aus Alanin (Amidopropionsäure) bestanden. Leucin konnte von Weyl nicht nachgewiesen werden. Aus der Mutterlauge des Alanins wurde Glykokoll durch Alkohol gefällt und durch die Analyse seiner Kupferverbindung identifiziert.

Krukenberg<sup>27</sup>) erhielt durch Zersetzung von Fibroïn mit konzentrierter Salzsäure eine geringe Menge einer Kupferoxyd reduzierenden

Substanz.

Richardson 46) fand, dass bei Destillation von Fibroin mit alkoholischer Kalilauge Ammoniak übergeht, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Essigsäure abgespalten wird. Er folgerte daraus, dass bei der angegebenen Behandlung von Fibroin Acetamid (und zwar in

der Menge von 7-8 % entstehe.

Wetzel<sup>51</sup>) ermittelte durch quantitative Versuche, dass das Fibroin, im Gegensatze zum Seidenleim, nur eine geringe Menge basischer, durch Phosphorwolframsäure fällbarer Spaltungsprodukte liefert. Zur Isolierung derselben wurde Fibroin unter Zusatz von Zinnchlorür mit Salzsäure zerkocht, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit und heiss mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Absetzen abgetrennt und mit Aetzbaryt zerlegt und die durch Kohlensäure vom Barytüberschuss befreite, schwach alkalische Flüssigkeit nach Kossel's Vorgange mit Quecksilberchlorid gefällt. Niederschlag wurde abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. dem eingeengten Filtrate schieden sich beim Stehen grosse Krystalle ab, die in ihrem optischen Verhalten mit dem Histidin-Chlorhydrat\*\*) übereins immten, jedoch einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt zeigten (243 ° statt 251 °).

In allerjüngster Zeit wurden die Spaltungsprodukte des Fibroins Emil Fischer's einer neuerlichen, gründlichen Bearbeitung durch Emil Fischer und Trennungs-Skita 53) unterzogen, wobei die von ersterem ausgearbeiteten eleganten methoden von Elweiss-Trennungsmethoden der Amidosäuren durch fraktionierte Destillation spaltungs-produkten

ihrer Ester Anwendung fanden.

Fibroin wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 Teil konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:5 Teilen H<sub>2</sub>O) 18 Stunden lang gekocht, die Flüssigkeit mit Aetzbaryt neutralisiert und das Filtrat durch Kohlensäure vom Barytüberschuss befreit. Beim Einengen desselben krystallisierten reichliche Mengen von Tyrosin aus. Dieses wurde durch Auskochen mit heissem Wasser von beigemengtem Alanin befreit und durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die specifische Drehung der Substanz ergab sich [a] = -8,20. Es handelt sich demzufolge um die optische aktive Form des Tyrosins, die auch bei der Spaltung anderer Eiweisskörper auftritt.

\*\*) Kossel, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 22, p. 182 und Bauer, ibid. Bd. 22, p. 285.

<sup>\*)</sup> Das von E. Fischer und Skita (s. u.) aus Fibroïn gewonnene Alanin war rechtsdrehend und besass den Schmelzpunkt 279°.

Des weiteren wurde Fibroin mit Salzsäure (sp. Gewicht 1,19) fünf Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit zum Syrup eingeengt, sodann mit absolutem Alkohol versetzt und, zur Ueberführung der Amidosäuren in ihre Aethylester, mit gasförmiger Salzsäure unter Erwärmen gesättigt. Die alkoholische Flüssigkeit wurde in eine Kältemischung gebracht und mit einem Krystall von salzsaurem Glykokoll-

ČH, · NH, · HCl geimpft, worauf dieser letztere bei längerem ester COO (C, H<sub>5</sub>)

Stehen ziemlich vollständig auskrystallisierte. Die auf einem Glaswollfilter gesammelte, mit einer kleinen Menge kalten absoluten Alkohols und Aethers ausgewaschene Krystallmasse konnte aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden und zeigte den Schmelzpunkt 144°. Der freie Glykokollester geht im Vakuum bei 8 mm Druck bei 45° über.

Das vom salzsauren Glykokollester befreite Filtrat, welches die Ester der anderen Aminosäuren enthielt, wurde von Alkohol befreit, mit soviel starker Natronlauge, als zur Neutralisation der Salzsäure nötig war, und mit einer grossen Menge konzentrierter Kaliumkarbonatlösung versetzt und sodann mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt aus der Salzmasse die in Wasser leicht löslichen Ester auf. Die vereinigten Aetherextrakte wurden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, vom Aether befreit und im Vakuum bei 8 mm Druck über freier Flamme fraktioniert destilliert.

Die erste Fraktion (43-53°) enthielt die Hauptmenge des Alaninesters; dieselbe wurde zum Zwecke der Verseifung einige Stunden lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, dann eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und heiss mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Beim Erkalten schied sich reines Alanin in langen farblosen Nadeln ab (Schmelzpunkt 297°, spec. Drehung a = +9,23°). Dieses wurde durch salpetrige Säure in Milchsäure, und zwar die sogenannte Fleischmilchsäure, umgewandelt.

Die zwischen 75-90 0 übergehende Fraktion enthielt eine geringe Menge Leucin. Die Esterfraktion wurde durch Kochen mit Wasser verseift, das Leucin aus dem Gemenge von Amidosäuren als Kupfersalz (durch Kochen mit Kupferhydroxyd) abgeschieden und analytisch identifiziert. Das Kupfersalz wurde ferner mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Leucin aus heisser wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt.

Die Ausbeute war sehr gering  $(1-1^{1}/_{2})^{0}$  des Fibroins).

In den höchsten Fraktionen (90-160) fand sich der Ester des  $C_6H_5$ 

Phenylalanins Zu seiner Abscheidung  $CH_2 - CH(HN_2) - COOH.$ 

wurde das ölige Gemenge erst durch Schütteln mit kaltem Wasser von wasserlöslichen Bestandteilen befreit und das in Wasser unlösliche Oel durch ein befeuchtetes Filter abgetrennt. Dann wurde das Oel durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd  $10\,^{\circ}/_{\circ}$  verseift, der Barytüberschuss durch Kohlensäure beseitigt, worauf sich beim Eindunsten des Filtrates das Phenylalanin abschied.

Dieses gab mit Kupferacetat ein in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. Bei Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entwickelte sich der charakteristische Geruch des Phenylacetaldehyds  $C_6H_5$ 

CH, · COH.

Das Phenylalanin liess sich ferner durch Ueberführung in eine Verbindung mit Phenylisocyanat charakterisieren\*). Zu diesem Zwecke wurde Phenylalanin in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung tropfenweise mit Phenylisocyanat versetzt und solange geschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fiel ein Oel aus, das bald krystallinisch erstarrte. Es wurde aus heissem absoluten Alkohol durch Wasser gefällt und liess sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren.

E. Fischer und Skita gelang es in dieser Weise aus 100 Teilen Fibroïn

10 Teile 1-Tyrosin, d-Alanin. Glykokoll, ,,  $1-\frac{1}{2}$  , Chykokol  $1-\frac{1}{2}$  , l-Leucin,  $1-\frac{1}{2}$  , Phenylal Phenylalanin

zu gewinnen. Ausserdem fanden sich kleinere Mengen von Serin (s. u.) und von Diaminosäuren.

5. Seidenleim. Zur Darstellung von Seidenleim (Sericin) Seidenleim verfuhr Cramer 21) in der Art, dass er Rohseide einige Stunden lang mit Wasser kochte und die klare Extraktionsflüssigkeit mit Bleiessig fällte. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit mit Alkohol gefällt und der mit Alkohol und Aether ausgekochte Niederschlag bei gelinder Wärme getrocknet. Die Analysen ergaben im Mittel C 44,32  $^{0}/_{0}$ , H 6,18  $^{0}/_{0}$ , N 18,30  $^{0}/_{0}$ , während *Mulder*  $^{4}$ ) für "Seidengallerte" die Zusammensetzung C 47,57  $^{0}/_{0}$ , H 5,91  $^{0}/_{0}$ , N 16,76  $^{0}/_{0}$  gefunden hatte.

Bondi<sup>54</sup>) bereitete den Seidenleim in folgender Art: Cocons wurden sorgfältig in Wasser gewaschen, für einen Tag in Salzsäure eingelegt, dann mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit wurde durch Wärmefilter heiss filtriert, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand gepulvert, durch Dekantation mit Wasser, Kalilauge 1% und Alkohol gewaschen, mit 70 – 80 proz. Alkohol ausgekocht und mit Aether extrahiert, sodann in der 20 fachen Menge heissen Wassers gelöst, heiss filtriert, nach dem Erkalten mit Alkohol gefällt, schliesslich durch langdauernde Digestion mit Wasser bei Zimmertemperatur nach Möglichkeit von Asche befreit und getrocknet.

$$CO = N \cdot C_0H_5 + NH_2 \cdot R = CO \\ NH \cdot C_0H_5 \\ NHR \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \\ COOH \\ COOH \\ NH \cdot CH \\ COOH \\ COOH$$

<sup>\*)</sup> Das Phenylisocyanat C<sub>0</sub>H<sub>5</sub> - N = C = O verbindet sich mit Ammoniak, Saureamiden und Aminosaure zu substituierten Harnstoffen:

Die Analyse des so gewonnenen Präparates ergab C 44,94-45,07%,

H 6,24-6,39  $^{\circ}/_{0}$ , N 17,12-17,17  $^{\circ}/_{0}$ .

Bequemer ist folgendes von Bondi<sup>54</sup>) angewandte Verfahren: 1/2-1 Liter des Dekoktes von Seidencocons werden mit 4-8 ccm Essigsäure 1% versetzt, wobei sich der Seidenleim in gallertigen Flocken abscheidet, die durch Dekantation mit Wasser und Auskochen mit Alkohol gereinigt werden.

Fischer und Skita 53) endlich gingen einfach so vor, dass sie gelbe Rohseide einige Stunden lang im Autoklaven bei 1180 mit Wasser extrahierten und die wässerige Lösung eindampften.

Der Seidenleim ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser quillt und sich in heissem Wasser leicht löst. Eine 10 prozentige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer konsistenten Gallerte. Durch anhaltendes Kochen, sowie auch durch Einwirkung von Essigsäure oder Kalilauge verliert die Lösung die Fähigkeit, zu gelatinieren. Dieselbe wird gefällt durch Tannin, Bleiessig und manche Schwermetallsalze, nicht aber durch Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Eisenchlorid und Kupferacetat [Mulder<sup>2</sup>], Cramer<sup>21</sup>), Bondi<sup>54</sup>)]. Essigsäure und Mineralsäuren erzeugen nur bei bestimmten Mengenverhältnissen einen Niederschlag\*) [Bondi<sup>54</sup>)].

Der Seidenleim kann keineswegs als eine chemisch einheitliche Substanz angesehen werden. Nach Anderlini 80) werden die in heissem Wasser löslichen Bestandteile der Rohseide durch die Siedehitze verändert. Der Genannte extrahierte daher Seide mit Wasser von 50 - 60° und erhielt so anscheinend ein Gemenge von Substanzen, die durch neutrales Bleiacetat, Alkohol u. dergl. getrennt und durch ihr Verhalten

gegen Schwermetallsalze unterschieden werden konnten.

6. Beim Zerkochen von Seidenleim mit verdünnten Säuren tritt neben Tyrosin, Alanin, Glykokoll und Diamidosäuren [Fischer und Skita 54]] als charakteristisches Spaltungsprodukt eine Substanz auf, die Cramer 21)

als Serin bezeichnet hat und die als ein Oxyalanin COOH

werden darf.

Zur Darstellung des Serins wurde Rohseide 24 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure (1 Teil: 5 Teilen Wasser) zerkocht, die Flüssigkeit mit Kalk übersättigt und das Filtrat eingeengt. Zuerst krystallisierte ein Gemenge von Tyrosin und Gyps und sodann das Serin aus. Die Krystallmasse wurde durch Abpressen von der Mutterlauge befreit, in Wasser gelöst, die Lösung durch kohlensaures Ammon von Kalkresten, durch Bleiessig (mit nachfolgender Behandlung mit Schwefelwasserstoff) von färbenden Substanzen befreit und zur Krystallisation eingeengt.

Fischer und Skita 58) (s. o.) gewannen das Serin aus dem Estergemenge der Spaltungsprodukte des Fibroïns und des Seidenleims, indem sie die Fraktionierung bei einem ausserordentlich geringen Drucke (0,5 mm)

Serin

<sup>\*)</sup> Der Seidenleim besitzt eine hochgradige Neigung, durch Einwirkung von Wärme, von Säuren, sowie auch beim einfachen Trocknen im Vakuum in eine unlösliche Modifikation überzugehen.

durchführten und den bei 100—120° übergehenden Ester abtrennten. Die Flüssigkeit wurde mit Petroläther durchgeschüttelt, sodann mit Barythydrat am Wasserbade verseift. Nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure krystallisierte beim Einengen reines Serin aus (Schmelzpunkt 245°).

Das Serin bildet farblose, monokline, in Wasser lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche, spröde Krystalle von schwach süsslichem Geschmack\*). Die Analysenzahlen entsprechen der oben angegebenen Zusammensetzung. Wird Serin mit Kupferoxydhydrat gekocht, so färbt sich die Lösung tiefblau und beim Erkalten scheiden sich Krystalle eines blauen, dem Glykokollkupfer ähnlichen Kupfersalzes ab. Löst man Serin in konzentrierter Salzsäure und lässt die Lösung unter einer Glocke neben Kalk und Schwefelsäure eindunsten, so krystallisiert ein salzsaures Salz ( $C_3H_7NO_3 \cdot HCl$ ). Wird dieses mit Silbernitrat gefällt, filtriert und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Silberresten befreit, so krystallisiert das leicht lösliche salpetersaure Salz aus. Während das Alanin bei Behandlung mit salpetriger Säure Milchsäure liefert, ge-

CH<sub>2</sub> · OH \*\*)

langt man vom Serin zur Glycerinsäure CH · OH

СООН

Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wird das Serin in Alanin übergeführt. Dadurch erscheint seine Konstitution als  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxy-propionsäure  $CH_2 \cdot OH - CH \cdot NH_2 - COOH$  sichergestellt [Fischer und Leuchs  $^{54}$ )].

Ein mit dem Serin der Seide identisches Produkt wurde kürzlich von Fischer und Leuchs 54) durch Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf Glykolaldehyd synthetisch dargestellt.

7. Farbstoffe der Seide. Der gelbe Farbstoff der Seide scheint Farbstoffe nicht chemisch einheitlicher Natur zu sein. Es wurden mehrere krystallinische Substanzen daraus abgetrennt. So ein goldgelber Farbstoff, der sich aus seiner Lösung in Kaliumkarbonat auf Zusatz von Essigsäure in Form glänzender Flitterchen abscheidet; ferner ein in eitronengelben Oktaëdern krystallisierender Farbstoff. Die Pigmente sind löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff; sie sind empfindlich gegen Licht und Luft, besitzen ein kontinuierliches Spektrum und geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung. R. Dubois 37) wies auf ihre Analogie mit dem pflanzlichen Carotin hin. Auf jeden Fall reihen sich diese Pigmente den sogen. Lipochromen an.

<sup>\*)</sup> Auf das Serin bezieht sich wohl auch die nachfolgende Bemerkung von Mulder 2): "In verdünnter Schwefelsäure löst sich der Seidenleim mit Hilfe der Wärme auf. Kocht man ihn mit dieser, sättigt die Flüssigkeit mit Kreide, filtriert und raucht sie ab und zieht alsdann den Rückstand mit Alkohol aus, so sieht man beim Erkalten aus dem Alkohol sich einen Niederschlag bilden, der aus Zucker besteht und sich durch seinen süssen Geschmack sehr deutlich zu erkennen giebt."

<sup>\*\*)</sup> Vergl. Melikoff, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., 13 p. 265 und Baumann, ibid. 15, p. 1735.

Fürth, Vergl. chem. Physiologie.

Exotische Seiden

8. Seiden von anderen Lepidopteren. Ausser Bombyx mori liefern noch zahlreiche Spinner Cocons, deren Fäden als Seide benutzt werden können. Es ist dies die sogen. "wilde Seide". Mit einigen Arten sind auch in Europa Züchtungsversuche angestellt worden. Es sind dies Antherea mylitta (der Tussahspinner Indiens), ferner Antherea pernyi (der Eichenblattspinner Nordchinas); Attacus cynthia (der Ailanthusspinner von Japan, dessen Seide dort früher für so kostbar galt, dass nur der Mikado sie tragen durfte und die Ausfuhr der Eier mit dem Tode bestraft wurde); Attacus cecropia (der südamerikanische Spinner) etc.

Bolley <sup>22</sup>) untersuchte die Jama-may-Seide, d. i. die Seide des chinesischen Eichenspinners, und stellte daraus unter Anwendung der Methoden Cramer's <sup>21</sup>) Fibroïn und Seidenleim her. Die Analyse ergab für das erstere die Zusammensetzung C 48,60 %, H 6,40 %, N 18,89 % und für den Seidenleim C 44,29 %, H 5,81 %, N 18,64 %, also ähnliche Werte, wie sie bei den analogen Produkten aus gewöhnlicher Seide

gefunden werden.

Dagegen erhielten Bastow und Appleyard 31) bei der Analyse von Fibroïn aus der Seide des Tussahspinners Zahlen, die von denjenigen des gewöhnlichen Fibroïns nicht unbeträchtlich abweichen: C 47,18%, H 6,30%, N 16,85%. Auch ist diese Substanz schwer löslich in Salzsäure, Salpetersäure, Chlorzink und heisser Natronlauge. Das Tussahfibroïn scheint demnach mit dem Bombyxfibroïn nicht identisch zu sein\*).

#### Litteratur.

1) Roard, Mémoires sur le décreusage de la soie. Annales de Chimie, 65, 1808, p. 44
-85.

G. J. Mulder, Chemische Analyse der Seide. Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, 37, 1836, p. 594-636.
 Ueber die Zusammensetzung der Herbstfäden. Ibid., 39, 1836, p. 498-500.

3) — Ueber die Zusammensetzung der Herbstfäden. 1bid., 39, 1836, p. 498—500. 4) — Organische Analyse des Fibrins, Eiweissstoffes und der Gallerte von verschiedenen

 Organische Analyse des Fibrins, Eiweissstoffes und der Gallerte von verschiedenen Tieren, als Fortsetzung und Beleuchtung der chemischen Untersuchung der Seide. Ibid., 40, 1837, p. 253—292.

5) J. H. Crookewit, Untersuchung über die Zusammensetzung des Badeschwammes.

Annalen der Chemie und Pharmacie, 48, 1843, p. 43-56.

6) H. Ludwig, Seidensaft. Ibid., 68, 1848, p. 366-367. Vergl. auch: Archiv der Pharmacie, 64, p. 142.

7) Maumené, Sur l'emploi du chlorure d'étain. Compt. rend., 30, 1850, p. 447.

8) Péligot, Études chimiques et physiologiques sur les vers à soie. Compt. rend., 33, 1851, p. 491.

 Pohl, Ueber die Anwendung der Pikrinsäure zur Unterscheidung der Gewebe vegetablischen und tierischen Ursprunges. Sitzungsber. der Wiener Akademie, 9, 1852, p. 386-389.

10) Hinterberger, Untersuchungen und Bemerkungen über die Seide und die Seidenzucht-Sitzungsber. der Wiener Akad., 11, 1853, p. 450—454.

Mulder 3) untersuchte jene langen weissen Fäden, die man im Herbste einige Fuss hoch über dem Boden in grosser Menge umherschweben sieht (den sogen. "Altweibersommer") und fand dieselben der Seide ähnlich beschaffen.

weibersommer") und fand dieselben der Seide ähnlich beschaffen.
Die Behauptung Engel's (Zeitschr. f. Biol., 9, 1890, p. 379-381), dass die
Brutzellendeckel der Wespen aus Fibroïn bestehen, entbehrt einer ausreichenden
Begründung.

<sup>\*)</sup> Nach Schlossberger 14) verhalten sich auch Spinnengewebe ähnlich wie Seide, insofern sie in Kupferoxydammoniak und Nickeloxydulammoniak löslich sind. Dieser Autor schlägt für die Gespinste der Arthropoden die Bezeichnung "Sericin" vor.

- 11) E. Cornalia, Monografia del Bombice del Gelso (Bombyx mori). Mem. dell' Istituto Lombardo di Scienze etc., 6, 1856, p. 140 u. 305.
- 12) Guinon, De la presence de la chaux dans la soie. Compt. rend., 42, 1856, p. 239 - 24 I.
- 13) J. Schlossberger, Ueber Fibroin und die Substanz des Badeschwammes. Annalen für Chemie u. Pharm., 108, 1858, p. 62—64. 14) — Ueber das Fibroin der Spinnfäden (Sericin). Ibid., 110, 1859, p. 245—246.
- 15) A. Vogel, Beobachtungen zur chemischen Kenntnis der Seide. Buchner's neues Reper-
- torium, 8, p. 1–21 (cit. Chem. Centralbl., 1859, p. 527).
  16) G. Städeler, Untersuchungen über Fibroin, Spongin und Chitin. Annalen f. Chemie u. Pharm., 111, 1859, p. 12-16.
- 17) Vogel u. Reischauer, Eigentümliche Reaktion des Kupferoxyds auf Proteinkörper. Dingler's polytechn. Journal, 155, 1860, p. 308-310.
- 18) J. Persoz, De l'action du Chlorure de Zink sur la soie. Compt. rend., 55, 1862, p. 810.
- 19) Ozanam, Dissolution de la soie par l'ammoniure de Cuivre. Compt. rend., 55, 1862, p. 833.
- 20) Bolley, Zur Genesis der Seide. Journ. f. prakt. Chemie, 93, 1864, p. 347-350.
- 21) E Cramer, Ueber die Bestandteile der Seide. Ibid., 96, 1865. p. 76-77.
  22) Bolley, Untersuchungen über Jama-may-Seide. Ibid., 108, 1869, p. 364-373.
- 23) L. Gmelin u. K. Kraut, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., 1870, Bd. 7, 3. Abtlg., p. 2305-2309.
- 24) E. Durrwell, Sur la teinture de la fibroine et sa combinaison avec l'acide sulfurique. Bull. de la Société chimique de Paris (N. S.), 19, 1873, p. 447-448.
- 25) P. Schützenberger u. A. Bourgeois, Recherches sur la constitution de la fibroine et de la soie. Compt. rend., 81, 1875, p. 1191—1193. 26) A. Lidow, Löslichkeit des Fibroïns der Seide in organischen Säuren. Journ. d. russ.
- phys.-chem. Gesellsch., 1884, I, p. 280 (cit. nach Maly's Jahresber., 14, p. 32).
- 27) Krukenberg, Fortgesetzte Untersuchungen über die Skeletine. Zeitschr. f. Biologie, 22, 1886, p. 241-260.
- 28) Vorträge, 1886, p. 211—215.
- 29) L. Blanc, Note sur la matière colorante de la soie. Ann. de la Soc. d'agriculture de Lyon, 10, p. 325-330 (cit. Zool. Record, 1888).
- 30) Anderlini, Ricerche chimiche sulla Seta. Atti d. R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti (6), 5, 1887, p. 311-313.
- 31) E. Bastow u. J. R. Appleyard, Zur Chemie der Tussahseide. Chemiker-Zeitung, 12, 1888, p. 209 (cit. Chem. Centralbl., 9, p. 1207). 32) Th. Weyl, Zur Kenntnis der Seide. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, 21, 1888,
- p. 1407 u. 1529. 33) G. Gilson, The secretion of Silk by the Silkworm. Rep. of the 59. Meeting of the
- Brit. Assoc., 1889, p. 628-629. 34) Blanchard, De la production artificielle de la soic. Compt. rend., 110, 1890, p. 772
- **−774**•
- 35) R. Dubois, Sur la sécrétion de la soie chez Bombyx mori. Compt. rend., 111, 1890, p. 206-207.
- 36) L. Blanc, Sur la coloration de la soie par les aliments. Compt. rend., 111, 1890, p. 280-282.
- 37) R. Dubois, Sur les propriétés des principes colorants naturels de la soie jaune et sur leur analogie avec celles de la carotine végétale. Compt. rend., 111, 1890, p. 482-483.
- 38) Villon, La Soie, 1890 (cit. L. Blanc, Compt. rend., 111, p. 280).

- 39) L. Vignon, Le pouvoir rotataire de la soie. Ibid., 113, 1891, p. 802-804.
  40) u. P. Sisley, La soie nitrée. Ibid., 113, 1891, p. 701-704.
  41) Le pouvoir rotataire des soies de diverses origines. Ibid., 114, 1892, p. 129-131.
- 42) Le poids spécifique de la soie. Ibid., 114, 1892, p. 603-605.
- 43) Le pouvoir rotataire de la fibroine. Ibid., 115, 1892, p. 442-444.
- 44) Sur les préparations et les propriétés de la fibroine. Ibid., 115, 1892, p. 613-615.
- 45) G. Gilson, Recherches sur les cellules sécrétantes. La soie et les appareils séricigènes. La Cellule, 10, 1893, p. 37-63.
- 46) F. W. Richardson, Seide, ihre chemische Konstitution und ihre Bestimmung in Geweben. Journ. Soc. Chim. Ind., 12, p. 426-431 (citiert Chem. Centralblatt, 1893, II, p. 211).
- 47) H. Silbermann, Ueber die Konstitution der Seide. Chemikerzeitung, 17, 1894. p. 1693-1695 (cit. Maly's Jahresber., 1894, p. 3). 26\*

48) Meyer's Konversationslexikon, 5. Aufl., Artikel "Seide" und "Seidenspinner", 15, 1897, p. 860 u. 863.

49) D. Badanelli, Influenza del regime alimentare sulla qualità della seta della Saturnia pyri. Rivista italiana di Scienze naturali, 15, p. 57-59 (cit. Zool. Record, 1895).

- 50) H. v. Fehling, Handwörterbuch der Chemie, fortges. v. C. Hell, Artikel "Seide", 6, 1898, p. 548-551. 51) G. Wetzel, Ein Beitrag zur Kenntnis der in der Seide enthaltenen eiweissartigen Stoffe.
- Zeitschr. f. physiol. Chemie, 26, 1899, p. 535—542. 52) R. Dubois, Sur la soie de la Chenille processionnaire. Ann. Soc. Linnéenne de Lyon,

46, 1899, p. 125 (cit. Zool. Record, 1899). 53) E. Fischer u. A. Skita, Ueber das Fibroin der Seide. Zeitschr. f. physiol. Chemie,

33, 1901, p. 177—192 und 35, 1902, p. 221—226.
54) — u. *H. Leuchs*, Ueber Serin und Isoserin. Sitzungsber. d. preuss. Akademie, 1902, p. 78 (cit. Phys. Centralbl., 16, p. 4).
55) S. *Bondi*, Studien über den Seidenleim. Zeitschr. f. phys. Chemie, 34, 1902, p. 481.

# IV. Das Wachs.

1. Physiologisches über das Wachs der Honigbiene. Bei manchen Insekten secerniert die Haut eigentümliche Blättchen, Fasern oder Flocken, die den Leib unter Umständen ganz umgeben und wie eine Art Puder bedecken können, bei gewissen Gattungen aber in erster Linie baulich-konstruktiven Zwecken dienen. So namentlich bei den Hymenopteren. Das wegen seiner ausgedehnten industriellen Verwertung der Untersuchung leicht zugängliche Bienenwachs kann als Beispiel für diese Kategorie eigentümlicher Sekrete dienen.

Die Wachs-Bienen

Das Wachs wird von den Honigbienen in den 4 rückwärtigen Nach Carlet 50) sind es weder intraab-Hinterleibsringen produziert. dominale Drüsen, noch aber eigentliche Hautdrüsen, in des Wortes engerer Bedeutung, denen die Wachsproduktion obliegt; es handelt sich vielmehr um die Zellen einer epithelialen, zwischen der Cuticula und der inneren membranösen Auskleidung der Bauchsegmente gelegenen Membran, der "Wachsmembran". Das Wachs passiert durch die Cuticula hindurch und gelangt in Form von biegsamen Blättchen und Lamellen an die Oberfläche.

Berlepsch 27) widerlegte die oft (u. a. von Köhler) geäusserte Ansicht, die Wachserzeugung sei ein unwillkürlicher, nur von der Nahrungsaufnahme abhängiger Akt; thatsächlich erfolgt dieselbe durchaus willkürlich. Nimmt man einem Bienenvolke die Königin weg, 80 sammelt es nach wie vor emsig den Honig ein. Das Bauen der Waben, welche zur Aufnahme der jungen Brut bestimmt waren, wird aber sogleich sistiert.

Wie allbekannt, bedienen sich die Honigbienen des Wachssekretes, das in Gestalt kleiner Täfelchen zwischen den Segmenten des Hinterleibes hervortritt, zur Konstruktion kunstvoller Bauten. Die Waben sind aus 2 Lagen sechsseitiger, sehr regelmässig gestalteter Zellen zusammengesetzt, die zur Aufnahme der Vorräte an Honig und Blütenstaub, sowie zur Beherbergung der jungen Brut bestimmt sind.

Zweifellos enthalten zahlreiche Pflanzen Substanzen, die mit dem Bienenwachse eine gewisse Aehnlichkeit aufweisen, und so war denn lange Zeit die Ansicht verbreitet, das Wachs sei gar kein Produkt des Tierkörpers, es werde vielmehr mit der Nahrung in fertigem Zustande aufgenommen, um nach Passieren der Verdauungswege dem Orte seiner Bestimmung zugeführt zu werden.

2. Werfen wir zunächst einen Blick auf die Ernährungsweise der Nahrung Honigbienen. "Zur Ernährung der Bienen", schrieb W. von Schneider 26) der Honig-(1872), "dienen einerseits die süssen Nectarien, andererseits der Blütenstaub verschiedener Pflanzen. Ob die eingesammelten Nectarien und der aufgespeicherte Honig identisch sind, oder ob die Nectarien der Pflanzen durch einen chemischen Prozess von den Bienen in den Honig umgewandelt werden, darüber ist vom chemischen Standpunkte aus noch nicht das letzte Wort gesprochen. Wir besitzen nur eine chemische Notiz von Kemper und Kraut, die jedoch diese Frage nicht endgültig entscheidet . . . . Die Annahme, dass die Zuckerarten der Nectarien eine Veränderung durch die Bienen erfahren, liegt nahe, wenn man sich die Thatsache vergegenwärtigt, dass durch den Speichel der Bienen ein Teil des Eiweisses des Blütenstaubes in Peptone verwandelt wird."

Schneider vermochte "Pepton" im Bienenbrode, d. h. dem von den Bienen gesammelten Blütenstaube, nachzuweisen und festzustellen. dass es sich in dem letzteren nicht vorgebildet findet. Er erklärt das Auftreten desselben aus der Art und Weise, wie die Bienen den Blütenstaub sammeln. Den Angaben von Berlepsch<sup>27</sup>) zufolge bürsten die Bienen den Pollen mit der Zunge von den Blüten ab und feuchten ihn dabei mit Speichel an. Vermutlich wird durch das Speichelferment ein Teil der im Blütenstaube enthaltenen Eiweisskörper in Pepton umgewandelt.

Andererseits wäre der sogenannte Futtersaft\*), eine weissliche Substanz von breiartiger Konsistenz, welche von den Arbeiterinnen in die Zellen der Larven deponiert wird, als ein Produkt des Chylus-

<sup>\*)</sup> Die Natur des Futtersaftes war lange Zeit strittig. Leuckart bezeichnete denselben als ein Produkt des Chylusmagens, das durch eine Art Erbrechen in die zur Aufbewahrung desselben bestimmten Wachskammern entleert wird. Fischer, Vogel, Dzierzon, Hilbert und Schiemann 38) erklärten den Futtersaft für ein Sckret der Speicheldrüsen; Schönfeld und Planta 48) traten wiederum dafür ein, dass der Futtersaft doch aus dem Chylusmagen komme. Falls die letztere Auffassung sich bestätigen sollte, wird man wohl schwerlich fehlgehen, wenn man annimmt, dass das Sekret der Speicheldrüsen dem Futtersafte beigemischt wird und bei der Umwandlung der Nahrung in die dem Stoffwechsel der Bienen adäquaten Formen eine wesentliche Rolle spielt. Berlepsch 27) bezeichnet den Futtersaft einfach als Nahrung, die gewisse Veränderungen durch die Verdauung erfahren hat. Planta 49) fand bei vergleichender Untersuchung des Futtersaftes der Königinnen, Drohnen und Arbeiterinnen wesentliche Unterschiede. Die Zusammensetzung der \*) Die Natur des Futtersaftes war lange Zeit strittig. Leuckart bezeichnete Planta 48) fand bei vergleichender Untersuchung des Futtersaftes der Königinnen, Drohnen und Arbeiterinnen wesentliche Unterschiede. Die Zusammensetzung der Nahrung ändert sich auch je nach dem Alter der Larven. Jüngere Drohnen larven erhalten eine stickstoff- und fettreichere, aber zuckerärmere Kost, als ältere. Königinnen larven empfangen während der ganzen Dauer ihres Larvenzustandes nur fertig verdautes, kein unverändertes Pollen mehr enthaltendes Futter von bestem Material und konstanter Zusammensetzung. Dieses enthält 45 % stickstoffhaltige Substanzen, 13 % Fett und 20 % Zucker. Es ist etwas reicher an Trockensubstanz als das Futter der Drohnen und Arbeiterinnenlarven und wird den Larven in verschwenderischer Fülle zur Verfügung gestellt. Arbeiterinnenlarven erhalten im Anfang Futter mit 53 % stickstoffhaltiger Substanzen, allmählich sinkt aber der Gehalt bis auf 27 % ab.

von Wachs

aus den Kohle-

magens oder als ein Sekret der Speicheldrüsen aufzufassen. Diese letzteren enthalten *Erlenmeyer's* <sup>29</sup>) Angaben zufolge ein Ferment, das imstande ist, Stärke zu verzuckern und Rohrzucker zu invertieren.

Entstehung 3. Wie erwähnt, war früher die Meinung, das Wachs werde im fertigen Zustande aus den Pflanzen aufgenommen, weit verbreitet. Swammerdam, Maraldi und Réaumur waren der Ansicht, dass der gehydraten der sammelte Blütenstaub sozusagen "Rohwachs" sei, und noch viel später sprach sich Hoppe-Scyler 25) merkwürdigerweise dahin aus, es liege kein Grund für die Annahme vor, dass die Bienen das Wachs erst in ihrem Körper erzeugen.

> Thatsächlich wurde aber bereits in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts durch Versuche von Huber 1), Grundlach 13), Dumas und Millne-Edwards 17) der Beweis erbracht, dass Bienen, die ausschliesslich mit Honig gefüttert werden, reichlich Wachs produzieren und dass dieses als ein Produkt des Stoffwechsels angesehen werden

müsse (vergl. auch Dönhof, Bienenzeitung 1861).

Dumas und Millne-Edwards 17) fanden z. B. bei einem Versuche, dass jede Biene von vornherein durchschnittlich 0,0018 g Fett ("Matière grasse") enthielt; mit dem Futter war 0,0022 g Fett zugeführt worden. Am Schlusse des Versuches enthielt jede Biene durchschnittlich 0,0042 g fettiger Substanzen (Fett und Wachs) und hatte überdies 0,0064 g Wachs produziert. Es hatte also jedenfalls eine Neubildung von Wachs

stattgefunden.

Dzierzon 21) wies darauf hin, dass bei Fütterung mit reinem Honig die Wachsbereitung nach einiger Zeit sistiert. Der Schluss, dass Stickstoff zur Wachsbereitung nötig ist, trifft nicht in dem Sinne zu, dass der Stickstoff einen Bestandteil des Wachses bildet. Es ist aber selbstverständlich, dass die Bienen, ebenso wie alle anderen Tiere, eine gewisse Menge stickstoffhaltiger Nahrung zur Erhaltung ihres Körperbestandes unumgänglich benötigen. Fehlt dieselbe, so werden nach Verbrauch der Reservesubstanzen alle vegetativen Funktionen und naturgemäss auch die Wachssekretion darunter zu leiden haben. — Andererseits hat Planta 34) den Nachweis erbracht, dass ein allzugrosser Eiweissgehalt die Wachsproduktion nicht etwa fördert, sondern vielmehr hemmt. liefern bei Syrupfütterung mehr Wachs, als bei eiweissreicher Nahrung, ein Umstand, der sehr gegen die Hypothese einer Wachsbildung aus Eiweiss spricht.

Nach v. Berlepsch 27) produzieren die Bienen Wachs, sobald sie mehr Honig und Pollen aufgenommen haben, als sie für ihre eigene Ernährung benötigen. Während der "Futtersaft", wie erwähnt, einfach aus der Nahrung bestehen dürfte, die, nachdem sie gewisse verdauliche Veränderungen erfahren hat, aus dem Verdauungstrakte ausgeworfen und in die Brutzellen deponiert wird, kommt das Wachs erst zustande, nachdem die Nahrungsstoffe durch Resorption in das Blut übergegangen sind. Berlepsch vermochte die Entstehung von Wachs bei Verfütterung reiner Kohlehydrate (gelöster Zucker) zu bestätigen. Quantitative Versuche ergaben, dass die Bildung von 1 Teile Wachs 10-20 Teile Honig oder Zucker erfordert. Naturgemäss sistiert aber die Wachsbildung bei reiner Kohlehydratfütterung nach kurzer Zeit. dem reinen Honig Pollen bei, so genügt der Stickstoffgehalt desselben, um eine andauernde Wachsproduktion zu ermöglichen [v. Schneider 16]].

W. v. Schneider <sup>26</sup>) bestimmte den Wachsgehalt des Pollens und verglich die gefundenen Werte mit den Angaben von Berlepsch über Steigerung der Wachsbildung durch Pollenzusatz zur Honignahrung. Es ergab sich, dass die Zunahme der Wachsproduktion unmöglich aus dem geringen Gehalte des Blütenstaubes an wachsartigen Substanzen erklärt werden könne. Andererseits hatte Voit die vorerwähnten Angaben in seiner Abhandlung über Fettbildung im Tierkörper verwertet, indem er annahm, das Wachs entstehe aus den Eiweisskörpern des Pollens. Schneider wies aber darauf hin, dass der geringe Eiweissgehalt des Blütenstaubes eine solche Annahme ausschliesse. Auch Erlenmeyer und v. Planta <sup>32, 38</sup>) nahmen gegen die Hypothese einer Wachsbildung aus Eiweiss Stellung.

Die letztgenannten Autoren erbrachten durch ihre systematischen Fütterungsversuche den endgültigen Beweis für die Entstehung von Wachs aus Kohlehydraten. Sie fanden, dass Bienen imstande sind, nicht nur aus Traubenzucker, sondern auch aus Lävulose und Rohrzucker Wachs zu produzieren. Ein im Honig auftretendes, mutmasslich von den Bienen beigemengtes Ferment, das Rohrzucker in Dextrose und Lävulose zu spalten vermag, dürfte bei den Assimilationsvorgängen beteiligt sein. Die im Honig präformierte Menge wachsartiger Substanzen ist viel zu gering, um bei der Wachsbildung in Betracht kommen zu können. Die Bienen vermochten bei den in Rede stehenden Versuchen aus je 12 g Zucker je 1 g Wachs zu produzieren; der Fett- und Stickstoffgehalt derselben erfuhr während des Vorganges keine wesentliche Aenderung. Reichliche Beimengung stickstoffhaltiger Substanzen, wie Gelatine, Pepton oder Eiweiss setzte in den Versuchen von Erlenmeyer und v. Planta die Wachsproduktion herab und erwies sich für die Bienen, die offenbar nur stickstoffarme Nahrung vertragen, deletär.

4. Chemie des Bienenwachses. Das Bienenwachs lässt sich durch Uebersicht Kochen mit Alkohol in einen darin leicht löslichen Anteil, das Cerin, Bestandteile und einen nahezu unlöslichen Anteil, das Myricin, sondern [John²]. Das Cerin besteht, wie hier zur Orientierung vorausgeschickt werden möge, der Hauptsache nach aus freier Cerotinsäure (C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> oder C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>), das Myricin aus dem Palmitinsäureester des Myricylalkohols [C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>(OH) oder C<sub>31</sub>H<sub>63</sub>(OH)]. Daneben enthält das Bienenwachs auch Kohlen wasserstoffe, die als höhere normale Glieder der Paraffinreihe angesehen werden dürften (C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> und C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>), ferner Alkohole mit 24 und 57 Kohlenstoffatomen, sowie eine anscheinend der Oelsäurereihe angehörige Säure, die als Trägerin des charakteristischen Wachsgeruches gilt. Ausserdem dürfte das Bienenwachs noch Substanzen unbekannter Natur in geringen Mengen enthalten.

Die komplizierte Beschaffenheit des Wachses brachte es mit sich, Historisches dass die zahlreichen Chemiker, die sich in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts an der Erforschung dieser Substanz mühten, über tastende Versuche kaum hinauskamen.

Saussure<sup>3</sup>), Oppermann<sup>6</sup>), Gay-Lussac und Thenard<sup>7</sup>) analysierten das Wachs als Ganzes und fanden seine Zusammensetzung: C 81,2-81,8 %, H 12,5—14,1 %, O 4,6—5,5 %, Chevreul stellte fest, dass das Wachs zum Teil verseifbar sei und glaubte gefunden zu

haben, dass dabei Oelsäure, Margarinsäure und vielleicht auch Stearin-

säure auftrete [Boudet und Boissenot4)].

Ettling 5) untersuchte unter Liebig's Leitung die Produkte der trockenen Destillation des Wachses. Es geht dabei zuerst eine geringe Menge einer farblosen, wässerigen Flüssigkeit über, dann aber eine dickflüssige Substanz, die zu einer weissen Masse, der sogen. Wachsbutter, erstarrt. Diese letztere erwies sich ihrer Zusammensetzung (C 85,2—85,6%, H 14,9%) sowie ihrem Verhalten nach als durchaus analog dem von Reichenbach (1830) im Holzteer neu entdeckten Paraffin.

Ettling analysierte ferner das Cerin und Myricin und fand:

Cerin	Myricin
C 78,8 % H 13,5 ,,	C 80,3 %
H 13,5 ,,	Н 13,8 "
O7,7_,,	O 5,9 ,,
100,0 %	100,0 %

Hess<sup>9</sup>) hielt das Wachs für eine chemisch einfache Substanz, die bisweilen eine gewisse Menge "oxydierten Wachses oder Ceraïnsäure" enthalten sollte.  $Van\ der\ Vlict^{10}$ ) stellte für das Myricin die Formel  $C_{20}H_{40}O$  auf.  $Ronalds^{14}$ ) oxydierte das Wachs durch Behandlung mit starker Salpetersäure bei gelinder Wärme und erhielt so eine reichliche Ausbeute an Bernsteinsäure.

Lewy 15) glaubte gefunden zu haben, dass sich das Wachs bei der Verseifung unter dem Einflusse oxydierender Agentien in Stearinsäure umwandle und dass zwischen den Bestandteilen des Wachses und denjenigen des gewöhnlichen Fettes einfach das Verhältnis von Oxydationsprodukten besteht. Er unterwarf ferner das Cerin und das Myricin neuerlichen Analysen und fand:

Cerin	Myricin
C 80,2—80,5 %	C 80,2 %
H 13,3—13,6 ,,	Н 13,3 "
O 5,8— 6,5	O 6.5

Warington und Francis 16) erhielten durch Kochen von Wachs mit Kalilauge eine Seife, die aus ihrer Lösung durch Sättigen mit Kochsalz abgeschieden werden konnte. Durch Zersetzung der Seife mit Salzsäure wurde ein Och und durch Lösen desselben in heissem Alkohol die krystallinische Abscheidung einer Säure erhalten, die sich als verschieden von Stearinsäure erwies.

Auch Gerhardt <sup>18</sup>) bestritt die Angabe Lewy's, dass die Stearinsäure zur Konstitution des Wachses in naher Beziehung stehe und durch Verseifung daraus gewonnen werden könne. Bei trockener Destilation des Wachses erhielt er Margarinsäure C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> und "Paraffin" C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>; bei Einwirkung starker Salpetersäure beobachtete er das Auftreten von Bernsteinsäure COOH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, Adipinsäure COOH·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·COOH und Pimelinsäure COOH·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·COOH.

Poleck 19) erhielt durch Destillation des Wachses eine feste krystallinische Säure von der Zusammensetzung C 74,1—75,2%, H 12,5 bis 12,7%, O 12,2—13,6%, in der er ein Gemenge von Margarinsäure und Palmitinsäure vermutete.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, war die chemische Natur des Wachses trotz der vielen an die Erforschung desselben verwandten Mühe, noch in tiefes Dunkel gehüllt, als *Brodie* <sup>20</sup>) im Jahre 1848 seine

klassischen Untersuchungen veröffentlichte und mit einem Schlage die wichtigsten auf diesen Gegenstand bezüglichen Verhältnisse klarstellte. 5. Cerotinsäure. Brodie erkannte, dass das Cerin der älteren Cerotinsäure

Autoren im wesentlichen aus einer in freiem Zustande befindlichen hohen Fettsäure, der Cerotinsäure, besteht.

Zur Darstellung der Cerotinsäure wurde Bienenwachs mit starkem kochendem Alkohol extrahiert. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten ein Niederschlag ab. Dieser wurde wiederum mit Alkohol ausgekocht und der Vorgang eventuell wiederholt, um die in Alkohol unlöslichen Beimengungen von vornherein nach Möglichkeit zu ent-Schliesslich wurde die heisse alkoholische Lösung mit alkoholischem Bleiacetat gefällt, heiss filtriert, der Niederschlag mit Alkohol und Aether erschöpft und mit starker Essigsäure zersetzt, die in Freiheit gesetzte Cerotinsäure mit kochendem Wasser ausgewaschen und in heissem absoluten Alkohol gelöst, aus dem sie sich beim Erkalten in Form körniger Krystalle abschied. Zum Zwecke der weiteren Reinigung wurde die Cerotinsäure in ihr Barytsalz übergeführt (durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Baryumchlorid unter Zusatz von kohlensaurem Natron). Das Barytsalz wurde ausgewaschen, mit Säure zersetzt und die abgeschiedene freie Säure wiederholt aus Alkohol und Aether umkrystallisiert.

Brodie analysierte ausser der freien Cerotinsäure auch ihr Silbersalz; ferner einen durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure hergestellten Ester, sowie auch eine Chlorcerotinsäure u. s. w. und schrieb der Säure die Konstitution C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>\*) zu. Unter der berechtigten Voraussetzung, dass es sich um eine normale Fettsäure handelt, wird man, der modernen Schreibweise entsprechend,

aus *Brodie*'s Analysen die Formel C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> ableiten.

Schalfeef<sup>30</sup>) erklärte die nach *Brodie*'s Methode dargestellte Cerotinsäure für ein Gemenge, das durch fraktionierte Fällung mit Bleisalzen getrennt werden könne. Er behauptete eine Säure C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub> mit einem Schmelzpunkte von 91° in reinem Zustande erhalten zu haben, während die Cerotinsäure nach Brodie einen Schmelzpunkt von 78 bis

Zatznek 86) vermochte die Angaben Schalfeef's nicht zu bestätigen. Er stellte Cerotinsänre nach dem Verfahren Brodie's dar, verseifte mit alkoholischer Kalilauge und unterwarf die Kaliseife in alkoholischer Lösung der fraktionierten Fällung mit Bleiacetat. Aus der ersten Fraktion, die nach Schalfeef nicht Cerotinsäure, sondern die Säure C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub> enthalten sollte, wurde durch Zerlegung der Bleiverbindung mit Schwefelsäure eine Säure erhalten, die, aus Alkohol unkrystallisiert, durchaus mit der Cerotinsäure Brodie's C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> übereinstimmte.

Unabhängig von dieser Untersuchung gelangte auch Nafzger 39) zu den gleichen Ergebnissen. Er fand, dass die Cerotinsäure eine chemische einheitliche Substanz von der Zusammensetzung C27H54O2 oder C26H52O2 und einem Schmelzpunkte von 78° sei. Schalfeef's Säure C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>O<sub>9</sub> fand sich nicht. Wohl aber enthält das Cerin, d. h. der alkohollösliche Antheil des Bienenwachses, neben der Cerotinsäure freie Melissin-

säure von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{60}O_{5}$  oder  $C_{31}H_{62}O_{2}$ .

<sup>\*)</sup> Alte Schreibweise.

Volle Gewissheit hinsichtlich der chemischen Einheitlichkeit der Cerotinsäure wurde durch eine Arbeit von Marie 55) erbracht. stellte reine Cerotinsäure in folgender Weise dar: Wachs wurde mit kochendem Alkohol erschöpft, die alkoholische Lösung eingedampft, der Rückstand (zum Zwecke der Abtrennung von Verbindungen der Oelsäurereihe und von Farbstoffen) gut abgepresst, mit kochendem Wasser gewaschen und mit Tierkohle entfärbt. Die so erhaltene Musse wurde, um die beigemengten Alkohole in die entsprechenden Säuren zu überführen (s. u.), mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetzkalk bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung erhitzt, sodann in heissen Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Die Fettsäuren schieden sich aus der kalkhaltigen Lösung in Form ihrer unlöslichen Kalksalze ab. Diese wurden abgetrennt, gewaschen und getrocknet, mit kochendem Alkohol und Benzin erschöpft, dann durch Säure zerlegt und die in Freiheit gesetzten Säuren durch Umkrystallisieren aus Alkohol von den geringen Mengen beigemengter Palmitinsäure (aus dem Myricin stammend) getrennt, sodann im 30fachen Volumen warmen Methylalkohols gelöst und warm filtriert. Beim Erkalten fiel die Cerotinsaure aus und konnte durch weiteres Umkrystallisieren gereinigt werden.

Da die Säure ihren Schmelzpunkt (78°) weder bei fraktionierter Krystallisation aus Aether, noch bei fraktionierter Fällung mit Magnesiumacetat, noch endlich bei fraktionierter Krystallisation ihres Aethyl- und Methylester aus Aether irgendwie änderte, muss die Cerotinsäure Brodie's als eine chemisch einheitliche Verbindung angesehen werden.

Der Gehalt des Bienenwachses an Cerotinsäure ist offenbar in hohem Grade schwankend. Während *Brodie* <sup>20</sup>) im englischen Wachse etwa 21 <sup>0</sup>/<sub>0</sub> Cerotinsäure fand, vermisste er diese in Wachsproben, die aus Cevlon stammten, gänzlich.

Myricin

6. Myricin. Der in Alkohol unlösliche Anteil des Bienenwachses, das Myricin, wurde von Brodie 20) als Palmitinsäureester des Myricylalkohols (= Melissylalkohols) erkannt. Er stellte das Myricin dar, indem er Wachs solange mit erneuerten Portionen Alkohols auskochte, als dieser mit Bleiacetat noch einen Niederschlag von cerotinsaurem Blei gab. Das Myricin wurde so als eine Substanz von Wachskonsistenz und vom Schmelzpunkt 64° erhalten. Dieselbe wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Aus der Seifenlösung konnte einerseits ein Barytsalz und andererseits eine in Aether lösliche Substanz abgetrennt werden. Die letztere erwies sich nach Reinigung unter Anwendung von rektifiziertem Steinkohlentheeröl als Melissyl-(Myricylalkohol) C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>(OH) oder C<sub>31</sub>H<sub>63</sub>(OH) [vergl. alkohol  $Schwalb^{46}$ ]. Wurde das Barytsalz mit Salzsäure zerlegt, so schied sich Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  ab. Dieselbe konnte nur schwer durch wiederholte Krystallisation aus Aether von einer anderen beigemengten Säure von niederem Schmelzpunkte getrennt werden. Nach Nafzger 30) handelt es sich um eine Säure der Oelsäurereihe, welche auch als Trägerin des eigentümlichen Wachsgeruches angesehen werden kann.

Nach Angaben von  $Schwalb^{46}$ ) enthält das Bienenwachs ausser dem Myricylalkohol auch noch Cerylalkohol ( $C_{26}H_{54}O$ ) oder  $C_{27}H_{56}O$ ) und einen dritten Alkohol  $C_{24}H_{50}O$  oder  $C_{25}H_{52}O$ .

Ausser höheren Fettsäuren und Alkoholen beteiligen sich auch noch Kohlen wasserstoffe am Aufbau des Wachses. Brodie  $^{20}$  erwähnt eine Verbindung  $C_{30}H_{60}^{*}$ ) das Melen, Schwalb die Kohlenwasserstoffe (Paraffine)  $C_{27}H_{56}^{*}$  und  $C_{31}H_{64}^{*}$ ).

7. Analytisches\*\*). I. Bestimmung der freien Säuren im Analytisches Wachse. Die Angaben über den Gehalt des Wachses an Cerin, d. h. an freier Cerotinsäure, sind sehr verschieden. John? und Hess? glaubten, das Wachs bestehe seiner Hauptmenge nach aus "Cerin", während Brodic? davon, wie erwähnt, nur 21% fand. Die Verschiedenheit dieser Resultate erklärt sich aus dem Umstande, dass das Myricin in Wirklichkeit in Alkohol nicht unlöslich, sondern nur sehwer löslich ist. Zu weit verlässlicheren Resultaten führt die Titration der freien Säuren mit Kalilauge in alkoholischer Lösung, wobei zweckmässigerweise Phenolphthalein als Indikator benutzt wird. Man gelangt so zur "Säurezahl" welche angiebt, wieviel Milligramm Actzkali erforderlich sind, um die in 1 g Wachs enthaltenen freien Säuren zu neutralisieren. Daraus kann unter der Voraussetzung, dass die freie Säure des Bienenwachses im wesentlichen aus Cerotinsäure besteht, der Gehalt an letzterer berechnet werden.

So fand

```
v. Hübl ^{37}) der Säurezahl 20 [19–21] entsprechend, Cerotinsäure 13,2-15,7 ^{9}/_{0} Hehner ^{49}) , 19-21 , , 14,4 ^{9}/_{0} A. u. P. Buisine ^{49}, ^{51}) , 19-21 , , 13,5-15,1 ^{9}/_{0} Camilla ^{54}) , 19,0-21,1 Benedikt ^{60}) , 16,8-21 [nach Analysen verschiedener Autoren].
```

II. Bestimmung der Gesamtheit der Säuren. Dieselbe beruht auf dem Umstaude, dass beim Kochen des Wachses mit alkoholischer Kalilauge zuerst die freien Säuren, sodann aber, nach Massgabe der fortschreitenden Esterverseifung, auch die gebundenen Säuren neutralisiert werden. Es ergiebt sich so die "Verseifungszahl", d. h. jene Menge von Milligrammen KOH, die man braucht, um sämtliche Säuren, die in 1 g Wachs enthalten sind, gleichviel ob im freien Zustande oder in der Form von Estern, zu neutralisieren.

Die Verseifungszahl kann als Summe von "Säurezahl" und "Aetherzahl" betrachtet werden, d. h. jener Zahl, welche angiebt, wie viel Milligramm KOH erforderlich sind, um die in 1 g Wachs in Form von Estern in gebundenem Zustande vorhandenen Säuren zu neutralisieren. So fand:

Man berechnet daraus einen Gehalt des Wachses an Myricin (Palmitinsäure-Myricilester) von etwa  $85\,^{\rm o}/_{\rm o}$ , wovon über  $30\,^{\rm o}/_{\rm o}$  auf Rechnung der Palmitinsäure kommen müssten.

III. Bestimmung der ungesättigten Säuren. Als Mass für den Gehalt des Wachses an ungesättigten Säuren dient das Jodaddi-

<sup>\*)</sup> Neue Schreibweise.

<sup>\*\*)</sup> Bezüglich der analytisch-technischen Einzelheiten und der Versuchsmethodik sei auf das ausführliche Handbuch von R. Benedikt 60) verwiesen.

tionsvermögen desselben. Bekanntlich sind die Säuren der Oelsäurereihe befähigt, unter Lösung der in ihnen enthaltenen doppelten Bindung Jod in ihr Molekül aufzunehmen.

Die Bestimmung des Jodadditionsvermögens erfolgt in der Art, dass man eine abgewogene Menge Wachs in Chloroform löst, eine alkoholische Jodlösung von bekanntem Gehalte darauf einwirken lässt und sodann durch Titration mit Hyposulfitlösung den Rest des in Lösung gebliebenen Jods quantitativ ermittelt. Nach Buisine 51), Camilla 54) und Benedikt 60) beträgt die Jodzahl für das Bienenwachs 8—11, d. h. es vermag 8—12 % Jod durch Addition aufzunehmen. Berechnet man aus dieser Zahl den Gehalt an Oelsäure, so ergiebt sich, dass dieselbe in der Menge von 9—12 % im Wachs vorhanden wäre. Thatsächlich handelt es sich aber anscheinend nicht um Oelsäure als solche, sondern um eine ihr homologe, hohe, ungesättigte Fettsäure.

IV. Bestimmung der Alkohole. Dieselbe beruht auf der von Dumas und Stas ermittelten Thatsache, dass Alkohole der Fettreihe beim Erhitzen mit Natronkalk Wasserstoff abgeben und dabei nach der Gleichung

 $C_nH_{2n+2}O + NaOH = 4H + C_nH_{2n-1}OONa$ 

in die entsprechenden Säuren übergehen. Wird der entweichende Wasserstoff aufgefangen und volumetrisch bestimmt, so gestattet seine Menge einen Rückschluss auf das Quantum der Alkohole, die vorhanden waren. A. und P. Buisine 51) ermittelten so, dass 1 g Wachs 53—57,5 ccm Wasserstoff liefert (bei 0° und 760 mm Druck). Unter der allerdings nicht zutreffenden Voraussetzung, dass es sich ausschliesslich um Melissylalkohol handelte, ergäbe sich daraus, dass das Wachs 52—56,5 % von dieser Substanz enthielte. Unter Berücksichtigung des ermittelten Gehaltes an Palmitinsäure ergiebt sich das Verhältnis Melissylalkohol Palmitinsäure = 1,55 bis 1,65, während reiner Palmitinsäure-Melissylester das Verhältnis 1,71 erfordern würde.

V. Bestimmung der Kohlenwasserstoffe. Zur Ermittelung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen werden zunächst alle Alkohole durch Erhitzen mit Natronkalk in Säuren umgewandelt; diese sind im Reaktionsgemisch in Form von Seifen gebunden. Nur die Kohlenwasserstoffe bleiben in Freiheit und können durch Extraktion mit heissem Aether abgetrennt werden. Die ätherische Lösung wird filtriert, der Aether vertrieben, der Rückstand durch Waschen mit heissem Wasser von Natronlauge- und Seifenresten befreit und schliesslich zur Wägung gebracht. A. und P. Buissine 49,51) fanden so im Wachs einen Gehalt von 12,5—14,5% Kohlenwasserstoffen. Zu ganz ähnlichen Zahlen gelangte auch Camilla 54) (12,46—13,9%).

8. Wachs der Hummeln. Sundwick 61) hatte Gelegenheit, das Hummelwachs zweier Hummelarten (Bombus muscarum und Bombus lapidarius) zu untersuchen. Es erwies sich als gänzlich verschieden vom Bienenwachs. Es soll seiner Hauptmasse nach nicht aus einem Ester, sondern aus einem Alkohol bestehen und dieser kann von den es verunreinigenden Glycerinestern durch Verseifung derselben mit heisser wässeriger Kalionycernestern durch versehung dersenden mit heisser wassenger Kanlauge abgetrennt werden. Das gereinigte Wachs scheidet sich auf der Oberfläche ab. Nach 7 maligem Umkrystallisieren des Präparates zeigte es den Schmelzpunkt 74—75° und bestand aus sehr feinen biegsamen Nadeln von der Zusammensetzung C 82,2—82,4°/0, H 14,1—14,3°/0. Sundwick berechnet daraus die Formel C<sub>84</sub>H<sub>70</sub>O.

9. Chinesisches Wachs. In China ist bereits seit dem 13. Jahr-Chinesisches hundert eine besondere Art von Insektenwachs im Gebrauch [St. Julien 11]]. Das betreffende wachsproduzierende Insekt wird als Coccus ceriferus bezeichnet und lebt auf der chinesischen Esche, Fraxinus chinensis, [Handelsbericht von *Gehe* u. *Co.* <sup>58</sup>), *Benedikt* <sup>60</sup>)]. Es werden aber auch andere Gewächse (Rhus succedaneum, Ligustrum glabrum) als Nährpflanzen der wachsproduzierenden Insekten bezeichnet [*St. Julien* <sup>11</sup>)]. Das chinesische Wachs dient namentlich zur Herstellung von Kerzen und bildet einen wichtigen Handelsartikel.

Auch die chemische Konstitution des chinesischen Wachses wurde. wenigstens zum Teil, von Brodie 20) klargestellt. Er fand, dass man die Substanz lange Zeit mit Kalilauge kochen kann, ohne dass eine Spaltung sich vollzieht. Wird das Wachs dagegen mit Kali geschmolzen, so erfolgt Verseifung. Aus der heissen wässerigen Lösung der Schmelze wurde durch Baryumchlorid das Barytsalz der Cerotinsäure gefällt. Daneben fand sich ein Produkt, das, nachdem es durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Aether gereinigt worden war, sich als der Alkohl der Cerotinsäure C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>O erwies. Die Cerotinsäure und ihr Alkohol sind im chinesischen Wachse esterartig miteinander verbunden.

Würde das chinesische Wachs aus reinem Cerotinsäure-Cerylester bestehen, so müsste seine Verseifungzahl 71 betragen. Thatsächlich beträgt sie aber 125. Es ergiebt sich aus diesem Umstande, dass noch eine grosse Menge von verseifbaren Substanzen anderer Art neben dem genannten Ester vorhanden sein müssen. Die Feststellung der Natur derselben würde weitere Untersuchungen erfordern.

Hinsichtlich der Eigenschaften des chinesischen Wachses wäre zu bemerken, dass es eine weissglänzende, pulverisierbare, krystallinische Substanz darstellt. Es ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff und krystallisiert beim Erkalten in nadelförmigen Blättchen aus.

10. Cochenillewachs. Unter den wachsbereitenden Insekten hat Cochenilleinsbesondere die auf der Cactusart Opuntia coccinellifera lebende Cochenille die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Targioni-Tozzetti 28) em-

pfahl die industrielle Verwertung dieser Wachsart.

Liebermann 45) hatte Gelegenheit, lebende, auf ihrer Nährpflanze befindliche Cochenille in Bezug auf die Art der Wachsproduktion näher zu untersuchen und berichtet darüber folgendes: "Die fleischigen Teile des Cactus erscheinen auf beiden Seiten auf den ersten Blick wie

von dichten Schimmelvegetationen bedeckt, unter denen man erst bei genauerer Betrachtung die vollständig weiss überzogenen, ganz regungslosen weiblichen Cochenilleläuse wahrnimmt. Der anscheinende Schimmel erwies sich aber nicht als solcher, sondern besteht aus in Benzol fast vollkommen löslichen feinen Wachsfäden und Stückchen, welche aus den Wachsdrüsen der Haut der Cochenille hervortreten. Ein besonders deutliches Büschel solcher Fädchen findet sich meist am Hinterende des Abdomens. Geflügelte männliche Tierchen waren auf den Pflanzen nicht mehr vorhanden, dagegen eine Unzahl kleiner weisser eiförmiger, an der Spitze durchbohrter Cocons, aus welchen dieselben ausgeschlüpft waren. Diese Cocons bestanden zu drei Viertel ihres Gewichtes aus sehr reinem Coccerin, nach dessen Fortnahme durch Benzol nur ein ganz dünnes Netz von den Formen des Cocons zurückblieb."

Sestini<sup>24</sup>) behauptete, das Cochenillewachs enthalte Cerotinsäure, Myricin, kleine Mengen Valeriansäure und Buttersäure; mehr als zur Hälfte bestehe es aber aus "Ceroleïn", einer im Bienenwachse nur in

kleinen Mengen vorhandenen Substanz.

Nach Liebermann 43) gewinnt man das reine Wachs in reichlicher Menge, wenn man die sogen. "Silbercochenille" des Handels, die ihren Namen einem weissen, glänzenden Wachsüberzuge verdankt, mit kochendem Benzol, Chloroform oder Eisessig extrahiert und heiss filtriert; beim Erkalten gestehen die Lösungen zu einer Menge feiner Krystallblättchen. Das Wachs, dass in einer Menge von 1—4% in der Cochenille enthalten ist, kann durch Umkrystallisieren aus Eisessig in reinem Zustande erhalten werden. Man erhält so dünne, etwas glänzende Blättchen, die bei 101% erweichen und bei 106% schmelzen. Es wird von Alkohol und Aether selbst in der Siedehitze kaum gelöst, von kochenden Alkalien in wässeriger Lösung gar nicht angegriffen und nur durch sehr lange fortgesetzte Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilauge verseift. Die Analysen ergaben im Mittel C 79,60%, H 13,09%.

Nach Liebermann ist diese Substanz, das Coccerin, als ein Ester aufzufassen, der durch Vereinigung einer Säure, der Coccerylsäure  $C_{31}H_{62}O_3$  mit einem Alkohol, dem Coccerylalkohol  $C_{30}H_{62}O_2$ , ent-

steht.

Die Trennung der Komponenten erfolgt in der Art, dass das Coccerin durch alkoholische Kalilauge verseift wird. Die Coccerylsäure wird durch Fällung mit Calciumchlorid unter Zusatz von Ammoniak in ihr Kalksalz übergeführt, dieses mit Hülfe siedenden Alkohols von Coccerylalkohol befreit, mit Salzsäure zersetzt und die in Freiheit gesetzte Säure durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt.

Man erhält so die Coccerylsäure in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers, dass sich in Ammoniak und Natronlauge, sowie auch in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Eisessig löslich erweist. Die Seifenlösungen werden durch Baryum-, Calcium- und Schwermetallsalze gefällt. Die Säure lässt sich in einen Aethylester überführen.

Der Coccerylalkohol wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in Form eines schneeweissen, krystallinischen Pulvers dargestellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°—104°, also wohl höher als bei irgend einem bekannten Alkohol der Fettreihe. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° geht der Alkohol unter Wasserstoffentwickelung in die entsprechende Säure über.

Nach Raimann  $^{42}$ ) enthält die Cochenille neben dem eigentlichen in Aether unlöslichen Wachs, dem Coccerin, noch eine Anzahl ätherlöslicher fettiger Bestandteile: so Myristinsäure in Form des Glycerinesters  $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ , zwei vielleicht alkoholartige Körper  $C_{36}H_{72}O$  und  $C_{15}H_{26}O$ , sowie zwei der Oelsäurereihe angehörige Verbindungen  $C_{14}H_{26}O_2$  und  $C_{12}H_{22}O_2$ \*).

10. Psyllawachs. Sundwick 62, 63) beobachtete in Finnland, dass Psyllawachs zu gewissen Zeiten fast alle Erlenbäume (Grauerle, Alnus incana) an den Zweigspitzen mit einem grauen Pulver bedeckt sind. Der Staub rührt von der Blattlaus Psylla Alni her. Die Larven dieses Insekts besitzen auf der Rückenseite sehr zahlreiche Drüsen, welche das Sekret produzieren. Dasselbe bleibt über jeder Drüse in Form einer Borste stehen, derart, dass das Tier von der Rückenseite her, wie Sundwick sagt, "einem Stachelschweine nicht unähnlich sieht". Die biologische Bedeutung \*\*) dieser fettigen, von Wasser nicht benetzbaren Substanz besteht vielleicht darin, dass es die Insekten gegen Regen schützt. Der genannte Forscher unterzog sich der Mühe, über 100 000 Individuen von Psylla Alni einzusammeln, um ihr Wachs einer chemischen Untersuchung unterziehen zu können.

Zur Darstellung der Substanz wurden die getrockneten Insekten erst mit heissem Aether erschöpft, um andere Fette zu entfernen, und hernach mit kochendem Chloroform extrahiert. Nunmehr ging das Wachs in Lösung und fiel beim Erkalten in krystallinischer Form wieder aus. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform gelang es, das

Wachs in völlig reinem Zustande zu erhalten.

Es bildet eine schön seidenglänzende, aus sehr feinen, biegsamen Nadeln zusammengesetzte Masse mit einem konstanten Schmelzpunkte von 95-96°. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol und heissem Aether, schwer löslich in heissem absoluten Alkohol, leicht löslich in heissem Chloroform und in Essigsäureanhydrid. Es giebt keine Cholesterinreaktionen. Analysen ergaben im Mittel C 82,86°/0, H 13,75°/0.

Es handelt sich um eine esterartige Substanz, die, wie es scheint, weder von kochender Kalilauge, noch selbst vom schmelzenden Aetzkali angegriffen wird, derart, dass Sundwick sie zuerst für unverseifbar hielt. Später stellte es sich aber heraus, dass es möglich ist, durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) im zugeschmolzenen Rohre auf 210°—220° Verseifung zu erzielen. Das Reaktionsprodukt wurde mit heissem Chloroform extrahiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Natronlauge fielen beide Komponenten aus, sowohl der Psyllaalkohol (Psyllostearylalkohol) als auch die Psyllasäure (Psyllostearylsäure), letztere in Form ihres Natriumsalzes, und konnten durch Chloroform getrennt werden.

<sup>\*)</sup> Vergl. auch: Giard u. Buisine, Compt. rend. Soc. Biol., 1885, p. 383-386.

\*\*) Biologisch sehr merkwürdig ist die Bedeutung der Wachssekretion gewisser Lackschildläuse [Gascardia madagascariensis und Carteria lacca]. Nach Targioni-Tozzetti 50 produzieren diese in manchen Handelssorten von Schellack lebenden Läuse, um nicht zu ersticken, mit Hilfe ihrer cirumstigmaler Wachsdrüsen Kanäle, die bis an die Oberfläche reichen; auch die Faeces gelangen durch solche Röhren nach aussen.

Der Psyllaalkohol ist löslich in heissem Benzol, Petroläther und in Aether und krystallisiert daraus in Form seidenglänzender Schuppen. Es gelang, denselben in einen analysenfähigen Benzoesäureester überzuführen.

Die Psyllasäure ist ziemlich schwer löslich in heissem Aether; sie krystallisiert aus Benzol, Petroläther und Chloroform in dünnen, viereckigen, rhombischen Blättchen mit Winkeln von 74° und 106°.

Sundwick <sup>63</sup>) gelangt zum Ergebnisse, dass das Psyllawachs ein Ester von der Zusammensetzung C<sub>33</sub>H<sub>67</sub>O · C<sub>33</sub>H<sub>65</sub>O sei. Im Einklange mit dieser Formel stehen Molekulargewichtsbestimmungen, die nach dem Beckmann'schen Verfahren unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel zur Ausführung gelangten.

Zusammenstellung

11. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, sind die Wachsarten verschiedener Provenienz voneinander chemisch durchaus verschieden. Allen gemeinsam ist aber, dass es vorwiegend hohe Säuren und Alkohole der Fettreihe sind, die sie aufbauen. Ueberblickt man eine Zusammenstellung der bisher aus Wachsarten isolierten chemischen, Individuen, so erhält man ein klareres Bild der einschlägigen Verhältnisse:

		- ·	
C <sub>16</sub>	Säuren C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Palmitinsäure	Alkohole	Kohlen- wasserstoffe
C <sub>24</sub>	018 - 87 07 1 minionisuate	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O (oder C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> O) Al- kohol aus Bienenwachs	
C <sub>27</sub> oder <sub>26</sub>	$C_{27}H_{54}O_2$ (oder $C_{28}H_{52}O_2$ ) Cerotinsäure	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> O Cerylalkohol	C <sub>27</sub> H <sub>86</sub>
$\mathbf{C_{30}}$	$C_{s_1}H_{s_2}O_s$ Coccerylsäure	C <sub>\$0</sub> H <sub>62</sub> O <sub>\$</sub> Coccerylalkohol C <sub>\$1</sub> H <sub>64</sub> O (oder C <sub>\$0</sub> H <sub>63</sub> O) My- ricylalkohol	$C_{s0}H_{oo}$ (Melen) $C_{s1}H_{64}$
	$C_{s_1}H_{es}O_{s_2}$ (oder $C_{s_0}H_{eo}O_{s_2}$ ) Melissinsäure		
$\mathrm{C}_{33}$ $\mathrm{C}_{84}$	C <sub>ss</sub> H <sub>cc</sub> O <sub>2</sub> Psyllasäure	C <sub>58</sub> H <sub>68</sub> O Psyllaalkohol C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O Alkohol aus Hum- melwachs	
$\mathbf{C_{se}}$		C <sub>36</sub> H <sub>72</sub> O Alkohol aus Coche- nillenwachs	

Es ergiebt sich, dass sich bei den Wachsarten der Aufbau fettartiger Substanzen in ganz eigenartiger Weise vollzieht, insofern es nicht, wie bei den gewöhnlichen Fetten, Komplexe mit 16 und 18 Kohlenstoffen sind, die hier in den Vordergrund treten, sondern vielmehr Ketten, die aus 24-36 Kohlenstoffatomen bestehen. Manche Physiologen weisen darauf hin, dass die Fettsäuren der natürlich vorkommenden Fette, wie die Stearinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$ , die Oelsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ , die Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ , die Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  und die Laurinsäure C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, durchaus eine gerade Zahl von Kohlenstoffatomen aufweisen und erblicken in diesem Umstande eine Andeutung auf den Aufbau der langen Ketten aus Komplexen, die aus je 2 Kohlenstoffatomen bestehen und die wiederum beim Zerfall der 6gliedrigen Zuckerketten zustande kommen könnten. Nun scheinen aber, wie aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, die beim Aufbau der Wachsarten beteiligten Kohlenstoffketten durchaus nicht jener Regel der Paarigkeit angepasst. Die genannte Vorstellung könnte also auf dieselben keine Anwendung finden; man müsste vielmehr annehmen, dass der Uebergang von Zucker in Wachs, der bei den Honigbienen experimentell nachgewiesen und auch

bei anderen Insekten wahrscheinlich ist, sich nach einem wesentlich anderen Prinzipe vollzieht, als dies bei der Umwandlung von Hexosen in Fette der Fall ist.

#### Litteratur.

- I) Huber. Nouvelles observations sur les Abeilles II (cit. nach Dumas und Millne-Ed*wards*, s. u.).
- 2) John, Chemische Studien, 4, 1813, p. 51-52.
- 3) Th. de Saussure, Observations sur les substances huileuses. Ann. de Chimie et de Phys., 13, 1820, p. 339-340.
- 4) Boudet u. Boissenot, Sur la cire des abeilles. Journ. de Pharm. 13, 1826, p. 38-47.
- 5) Ettling, Liebig's Annalen, 2, 1832, p. 253—267.
  6) Oppermann, Einige vergleichende Versuche mit dem sogenannten Baumwachs und Bienenwachs. Magazin f. Pharm. v. Geiger u. Liebig, 35, 1831, p. 62—64.
- 7) L. J. Thenard, Traité de Chimie, 6. éd., 4, 1835, p. 476-477. 8) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 6, 1837, p. 513.
- 9) H. Hess, Ueber die Zusammensetzung des Bienenwachses. Liebig's Annalen, 27, 1838, p. 3-12; vergl. auch: Journ. f. prakt. Chemie, 13, p. 411.
- 10) Van der Vliet, Ueber die Zusammensetzung des Bienenwachses. Bulletin de Néerlande, 17, 1838. Journ. f. prakt. Chemie, 16, 1839, p. 302-314.
- 11) St. Julien, Nouveaux renseignements sur la cire d'arbres et sur les insectes qui la
- produisent. Compt. rend., 10, 1840, p. 618-625.
  12) R. Brandes, Ueber den Gehalt verschiedener Wachsarten an Wachssäure. Archiv der Pharmacie (Zeitschr. des Apothekervereins in Norddeutschland), 2. Serie, Bd, 27, 1841, p. 288.
- 13) Grundlach, Die Naturgeschichte der Honigbiene. Cassel 1842 (citiert nach Dumas u. Millne-Edwards, s. u.).
- 14) E. Ronalds, Ueber die Oxydation des Wachses durch Salpetersäure. Liebig's Annalen, 43, 1842, p. 356—358.
- 15) Lewy (Kopenhagen), Note sur la cire des abeilles. Compt. rend., 16, 1843, p. 675 **--678.**
- 16) R. Warington u. W. Francis, Ueber die Einwirkung der Alkalien auf das Wachs. Philosophical Magaz. and Journal of Science, 1844, p. 17. Journal für prakt. Chemie, 32, 1844, p. 282-286.
- 17) Dumas u. Millne-Edwards, Sur la composition de la cire des abeills. Ann. de Chimie et de Phys. (3), 14, 1845, p. 400-408. Vergl. auch: Compt. rend., 17, p. 531, 541.
- 18) C. Gerhardt, Pour servir à l'histoire de la cire des abeilles. Ann. de Chimie et de Physique (3), 15, 1845, p. 236-248.
- 19) Th. Poleck, Notiz über die Destillationsprodukte des Bienenwachses. Liebig's Annalen, 67, 1848, p. 174—180.
- 20) B. C. Brodie, Untersuchungen über die chemische Natur des Bienenwachses. Liebig's Annalen, 67, 1848, p. 180-214 und 71, 1849, p. 144-170.
- 21) Dzierzon, Theorie und Praxis, 1849, p. 131. Bienenzeitung, 1854, p. 49. Bienensreund, 1854, p, 86 (citiert nach Berlepsch, s. u., p. 140).
- 22) Blume, Bienenzeitung, 1860, p. 292 (citiert nach Schneider, Liebig's Annalen, 162, p. 237).
- 23) Targioni-Tozzetti, Sur la cire qu'on peut obtenir de la Cochenille du figuier (Coccus caricae). Compt. rend., 65, 1867, p. 246.
- 24) F. Sestini, Sur une nouvelle variété de cire. Bull. de la Soc. chimique, 7, 1867, p. 482.
- 25) F. Hoppe-Seyler, Vortrag, gehalten auf der 44. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte in Rostock. Berichte der deutsch. chem. Ges., 4, 1871, p. 810.
- 26) W. v. Schneider, Ueber Pollen und Wachsbildung I. Liebig's Annalen, 162, 1872, p. 235-258.
- 27) A. v. Berlepsch, Die Biene und ihre Zucht. Mannheim 1873, p. 136-146.
- 28) A. Würtz, Dictionnaire de Chimie, I, 1874, p. 925-926.
- 29) E. Erlenmeyer, Ueber die Fermente in den Bienen, im Bienenbrot, im Pollen und einige Bestandteile des Honigs. Sitzungsber. d. k. Akad. in München, mathem. phys. Klasse, 1874, 6. Juni.
- 30) Schalfeef, Sitzungen der russ chem. Gesellschaft, 1876 (cit. nach Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 9, 1878, p. 278.

- 31) W. Henneberg, Chemische Untersuchungen auf apistischem Gebiete etc. Journal für Landwirtsch., 25, 1878, p. 471.
- 32) E. Erlenmeyer u. A. v. Planta-Reichenau, Chemische Studien über die Thätigkeit der Bienen. Bienenzeitung von A. v. Schmidt, 34, 1878, p. 181–183; 35, 1879, No. I u. 12 und 1880, No. I (citiert nach Maly's Jahresber., 8, p. 294–295; 9, p. 265-266 u. 10, p. 366.
- 33) De Planta-Reichenau, Sur les abeilles et le miel. Bibliothèque universelle de Genève; Archives des sciences physiques etc., 6. Série, 3. Période, Tome 2, 1879, p. 344. 61. Session de la Société Helvétique des sciences natur., 1878, 12. à 14. Aug.

35) Pütter, Wachsindustrie, 3. Aufl., Weimar 1880 (cit. nach Meyer's Konvers, Lexikon). 36) E. Zatznek, Zur Kenntnis des Bienenwachses. Sitzungsber. d. k. Akad. in Wien,

mathemat.-naturw. Klasse, 86, II, 1882, p. 597-599. Vergl. auch: Monatshefte f. Chemie, 1882, p. 677.

37) v. Hübl, Zur Prüfung des Bienenwachses. Dingler's polytechn. Journal, 249, 1883, p. 338-342.

38) P. Schiemann, Ueber das Herkommen des Futtersaftes und die Speicheldrüsen der Bienen. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 38, 1883, p. 71—135.

39) Fr. Nafzger, Ueber Wachsuntersuchungen; die Säuren des Bienenwachses. Liebig's Annalen, 224, 1884, p. 225-258.

40) O. Hehner, Analyst 1883. Dingler's polytechn. Journ., 251, 1884, p. 168.

41) Fr. Schwalb, Ueber die nichtsauren Bestandteile des Bienenwachses. Inaug.-Dissert. Tübingen, 1884.

42) E. Raimann, Ueber das Fett der Cochenille. Sitzungsber. der Wiener Akademie, 92, 1885, p. 1126-1133. Monatshefte für Chemie, 6, p. 891-898.

43) C. Liebermann, Ueber das Wachs und die Fette der Cochenille. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 18, 1885, p. 1975-1983.

44) Sedna, Das Wachs und seine technische Verwendung. Wien, Hartleben, 1886 (citiet

nach Meyer's Konvers.-Lexikon). 45) C. Liebermann, Ueber Coccerin aus lebender Cochenille. Ber. der deutschen chem.

Ges., 19, 1886, p. 328. 46) Fr. Schwalb, Die nichtsauren Bestandteile des Bienenwachses. Liebig's Annalen, 235,

1886, p. 106-179. 47) Schädler, Untersuchung der Fette, Oele, Wachsarten. Leipzig 1889 (cit. nach Meyer's

Konvers.-Lexikon). 48) A. v. Planta, Ueber den Futtersaft der Bienen. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 12,

1889, p. 327-354 und 13, p. 552-561.
49) A. u. P. Buisine, Sur la cire des abeilles. Bulletin de la Société chimique de Paris

(3), 3, 1890, p. 867-874. 50) G. Carlet, Sur les organes sécréteurs et la sécrétion de la cire chez l'abeille. Compt

rend., 110, 1890, p. 361-363. 51) A. u. P. Buisine, La cire des abeilles. Travaux et Mémoires des facultés de Lille, 1891 (vergl. auch: Revue biologique Lille, 3, p. 340, 353, 391-397).

52) A. v. Planta, Ueber Honigbildung. Jahresber. der Naturforsch. Gesellschaft Gran-

bünden, 1890/91, p. 140-148 (cit. Zool. Jahresberichte, 1892). 53) V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, p. 361-362, Leipzig 1891.

54) St. Camilla, Sur la cire jaune des abeilles. Arch. ital. de biol., 17, p. 91-98. Vergl, auch: Giorn. dell' Accad. di medicina di Torino, 1891, No. 9 u. 10 und Annali di Chim. e di Farm., 15, p. 73.

55) J. Marie, Sur l'extraction des acides libres de la cire d'Abeilles. Compt. rend., 119, 1894, p. 428-431.

56) Targioni-Tozzeti, Sopra una specie di lacca del Madagascar e sopra gli Insecti che vi si travano. Bull. Soc. Entom. Italiana, 26, p. 425-469 (cit. nach Zool. Jahresbericht, 1895).

57) H. G. Knaggs, Wax secreted by Lepidoptera. Entom. Monthly Magazine (2), 6, p. 251-252 (cit. nach Zool. Jahresber., 1895).

58) Gehe & Co., Handelsbericht April, 1895, p. 9 (cit. nach Zeitschr. f. analyt. Chemie,

34, p. 765).
59) W. Herbig, Die Bestimmung der unverseifbaren bez. schwer verseifbaren Bestandteile in Fetten und Oelen. Dingler's polytechn. Journ., 301, 1896, p. 118-119.

60) R. Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten. 3. Aufl., Berlin, J. Springer, 1897. p. 615-626.

- 61) E. E. Sundwick (Helsingfors), Ueber das Wachs der Hummeln. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 26, 1898, p. 56—59.
  62) — Ueber Psyllostearylalkohol. Ibid., 25, 1898, p. 116—121. (Vorl. Mitteilung. Ibid.,
- 17, 1892, p. 425—430.)
  63) Ueber Psyllawachs, Psyllostearylalkohol und Psyllostearylsäure. 3. Mitteilung. Ibid.,
- 33, 1901, p. 355-360.

  64) G. Buchner, Zur Untersuchung und Beurteilung von Bienenwachs. Chem. Zeitung, Cöthen, 25, 1901, p. 21-22, 37-39 (cit. Bibliogr. d. deutschen naturw. Litter., 1001).

### Anhang.

Honigtau. Als Honigtau bezeichnet man kleine Tröpfchen einer klebrigen, süssen Substanz, die man im Sommer oft in sehr grossen Mengen an der Oberfläche der Blätter vieler Pflanzen, namentlich aber der Linden- und Ahornbäume, findet. Dieselben wurden vielfach als Ausschwitzungen der Blätter angesehen; thatsächlich handelt es sich aber um einen tierischen Sekretstoff, und zwar um das Aftersekret von Blattläusen. Genaue Analysen haben ergeben, dass der Honigtau nicht etwa mit den Säften der betreffenden Pflanzen identisch ist, sondern aus einem Umwandlungsprodukt derselben besteht, das sich unter der Einwirkung der Organsäfte gebildet hat (Büsgen, Biol. Centralblatt, 11, p. 193—200, Jenaische Zeitschr. f. Naturwiss., 25, 1891, p. 339—428; Brandes, Zeitschr. f. Naturwissenschaften, 66, 1893, p. 98-103; von

Raumer, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 33, 1894, p. 397-408).

Sekret der Schaumcicaden. Im Frühjahr sieht man oft eigentümliche Klumpen an Weiden, Gräsern und verschiedenen Pflanzen hängen. Das Volk hält dieselben für "Kukuksspeichel". In Wirklichkeit handelt es sich aber um ein Ausscheidungsprodukt der Larven von Das Aftersekret derselben wird durch die aus den Schaumeicaden. Stigmen austretende Luft schaumig aufgetrieben. Dasselbe ist, ebenso wie der Honigtau der Pflanzenläuse, durch die Verdauungssekrete veränderter Pflanzensaft. Während aber der Honigtau viel Zucker enthält, ist die schaumige Substanz zuckerfrei. (Gruner, Biol. Untersuchungen an Schaumcicaden, Berlin 1901, Umschau, 16. Nov. 1901).

Sekret der Raupen von Cossus ligniperda. Die Mehrzahl der Schmetterlingsraupen besitzt neben den Spinndrüsen noch ein anderes Paar ähnlicher fadenförmiger Organe, die im allgemeinen nur wenig entwickelt sind, bei manchen Arten aber, insbesondere aber bei Cossus ligniperda, cine ausserordentlich starke Entwickelung aufweisen. Es handelt sich um buccale Drüsen, die im inneren Winkel der Mandibel ausmünden. Ihr Sekret ist aber keineswegs seidenartig, sondern besteht aus einer eigentümlichen öligen Substanz, die sich in einem geräumigen Reservoirgebilde anhäuft. Lyonnet meinte, dass dieses Sekret das Holz angreift. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Vielleicht hält der Geruch des Oeles die Verfolger der Raupe ab; vielleicht schützt dasselbe seine Produzenten vor der Infektion durch pflanzliche Parasiten. Das Oel ist eine in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. lösliche Substanz vom Siedepunkt 200°; dasselbe reagiert sauer, enthält weder Stickstoff noch Sauerstoff. Der Analyse (C 77,61, H 11,01, S 10,00) entspricht etwa die Zusammensetzung C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>S. Der Schwefel ist weder als Sulfat noch als Sulfid darin enthalten. Das Brombindungsvermögen deutet auf die aromatische Natur der Substanz hin. Möglicherweise wird das sonderbare Produkt im Tierkörper gar nicht neugebildet, sondern von den Bäumen, in deren Holze die Raupen leben, in fertigem Zustande geliefert (*Henseval*, La Cellule, 12, 1897, p. 17—29, 137—181).

### VII. ABSCHNITT.

# Die Muskeln.

## I. Die Muskeleiweisskörper und ihre Beziehungen zur Wärmestarre.

1. Ein vergleichend-physiologisches Studium des Muskelgewebes erscheint von mehreren Gesichtspunkten aus einladend. Einerseits ist es unter allen Gewebsformen wohl diejenige, welche dem einfachen, nicht höher differenzierten kontraktilen Protoplasma am nächsten steht; andererseits erscheint seine morphologische Eigenart im Bereiche der ganzen Tierreihe so scharf ausgeprägt, wie dies wohl bei keinem anderen Organe oder Gewebe der Fall ist, derart, dass ein Vergleich der chemischen Konstitution der Muskeln im Bereiche der verschiedenen Formen tierischer Organisation als physiologisch und funktionell durchaus gleichwertiger Gebilde sehr nahe liegt und ein allgemein-biolo-

gisches Interesse bietet. Es dürfte sich empfehlen, eine kurze Bemerkung über die wich- Eiweisstigsten Eigentümlichkeiten der Eiweisskörper der Wirbeltiermuskeln vorauszuschicken. Das Muskelplasma ist bekanntlich, wie Kühne durch Wirbeltier-

seine klassischen Untersuchungen ermittelt hat, spontan gerinnbar und verdankt diese Eigentümlichkeit der Gegenwart gewisser Eiweisskörper, welche die Tendenz haben, in eine unlösliche Modifikation überzugehen. Es hat sich ergeben, dass das Muskelplasma der Wirbeltiere

folgende Eiweisskörper enthält: a) Das Myosin (Kühne-Paramyosinogen, Halliburton) eine globulinartige Substanz, welche durch Dialyse und durch Halbsättigung mit Ammonsulfat fällbar ist und sehr leicht in eine geronnene Modifikation übergeht. Beim Erwärmen koaguliert sie bei 47-50°.

b) Das Myogen (= Myosinogen, Halliburton), ein Eiweisskörper eigentümlicher Art, welcher seiner Menge nach weitaus die Hauptmasse der Plasmaeiweisskörper ausmacht. Derselbe wird durch Dialyse nicht gefällt und durch Ammonsulfat erst bei höherer Konzentration ausgesalzen. Er koaguliert beim Erwärmen zwischen 55 und 600 und ist auch spontaner Gerinnung fähig. Die Spontangerinnung wird durch gewisse Substanzen, wie z. B. Calciumchlorid, Ammoniumchlorid, Rhodansalze, salicylsaures Natron u. a. in hohem Grade beschleunigt. Dabei geht das Myogen allmählich in einen anderen löslichen Eiweisskörper, das lösliche Myogenfibrin des Verfassers, über, welcher bereits bei 30-40° koaguliert und sich spontan ausserordentlich leicht

in eine geronnene Modifikation, das Myogenfibrin, umwandelt. Die Gerinnung des Muskelplasmas vollzieht sich also, den Anschauungen des *Verfassers* entsprechend, nach dem Schema:

Myosin Myogen

Lösliches Myogenfibrin

Myosinfibrin Myogenfibrin.

c) Das lösliche Myogenfibrin des Verfassers, eine durch Salzfällung und Diffusion unter ähnlichen Bedingungen wie das Myosin fällbare, durch einen ausserordentlich niedrigen Koagulationspunkt (30—40°) ausgezeichnete Substanz, welche, wie gesagt, als ein Umwandlungsprodukt des Myogens anzusehen ist, kommt im Muskelplasma der Amphibien und Fische vorgebildet vor, während es, wie Przibram 50) durch systematische Untersuchungen ermittelt hat, nicht nur bei Warmblütlern (Säugetieren und Vögeln), sondern auch bei den Reptilien als präformierter Bestandteil des Muskelplasmas regelmässig vermisst wird.

d) Im Muskelplasma der Fische findet sich überdies in reichlichen Mengen das Myoproteïd des Verfassers, ein durch Kochen

nicht koagulabler, durch Essigsäure fällbarer Eiweisskörper\*).

2. Krukenberg <sup>22</sup>) sprach die Ansicht aus, dass die Muskeln der Wirbellosen, ebenso wie diejenigen der Wirbeltiere, "Myosin"-artige Substanzen enthalten. Nach Extraktion der Muskeln von Hummern und Mollusken mit verdünnter Kochsalzlösung erhielt er durch Sättigung mit Kochsalz, sowie auch durch einen grossen Ueberschuss von Wasser fällbare Eiweisslösungen, die hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Wärmekoagulation eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Muskelplasma der Wirbeltiere aufwiesen, deren genauere Charakteristik aber von Krukenberg nicht versucht worden ist.

Muskelciweisskörper der Cephalo-

poden

Zum Zwecke des genaueren Studiums der Muskeleiweisskörper niederer Tiere extrahierte der Verfasser 19) die zerkleinerten und mit Quarzsand verriebenen Muskeln von Octopoden mit physiologischer Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur. Die nach einigen Stunden abfiltrierte klare, farblose, eiweissreiche Flüssigkeit gerann nicht, wie es jedes Wirbeltierplasma thut, unterhalb 50°; die Gegenwart typischen Myosins konnte also ausgeschlossen werden. Die Koagulation erfolgte, ähnlich wie in einer Myogenlösung, zwischen 55—60°. Es handelte sich nun weiter um die Frage, ob typisches Myogen vorliege. Der betreffende Eiweisskörper, dessen Fraktionierung durch Salzfällung, Dialyse, Wärmecoagulation u. s. w. vergeblich versucht wurde, gerinnt spontan und scheidet sich aus seinen Lösungen in Form gallertiger Platten ab. Essigsäuse und Salzsäure geben im Ueberschusse sehr leicht lösliche, konzentrierte Mineralsäuren schwer lösliche Fällungen. Halbsättigung mit Ammonsulfat, ebenso wie auch Dialyse giebt einen reichlichen Niederschlag, der leicht in eine geronnene, unlösliche Modifikation über-

<sup>\*)</sup> Näheres vergl. O. von Fürth, Ueber die Eiweisskörper des Muskelplasmas. Arch. f. experiment. Pathologie und Pharmakol., 1895, Bd. 36, p. 230—274, sowie: Ueber die Einwirkung von Giften auf die Eiweisskörper des Muskelplasmas und ihre Beziehung zur Muskelstarre, ibid. Bd. 37, 1896, p. 388—412.

geht; doch erzielt man auf diese Art keine vollständige Fällung. Auch Lösungen, die durch Diffusion salzfrei gemacht worden sind, werden durch Essigsäure und Schwermetallsalze gefällt, während eine durch Dialyse von Salzen befreite Myogenlösung diesen Reagentien gegenüber refraktär erscheint und erst auf Zusatz einer geringen Menge eines Neutralsatzes einen voluminösen Niederschlag liefert.

Wie erwähnt, wird das Myogen durch gewisse gerinnungsbefördernde Agentien, wie salicylsaures Natron, Rhodan- und Calciumsalze sehr leicht in eine koagulierte Modifikation übergeführt. Der Uebergang des bei 55-60 egerinnenden Myogens in das als Zwischenprodukt vor der Gerinnung auftretende lösliche Myogenfibrin offenbart sich in höchst auffälliger Weise durch eine Herabsetzung des Koagulationspunktes um etwa 200.

Es ergab sich nun aber, dass die gerinnungsfördernden Mittel (mit Ausnahme des Calciumchlorids) dem Plasma aus Octopusmuskeln gegenüber völlig versagten und dass auch von einer Herabsetzung des Koagulationspunktes hier nichts zu bemerken war.

Zu analogen Ergebnissen führte auch die Untersuchung der Muskeln von Sepien (Tintenfischen), sowie auch von Holothurien (Seewalzen), derart, dass der Schluss gezogen werden musste, man sei nicht etwa berechtigt, anzunehmen, dass jedem zu Muskeln differenzierten kontraktilen Protoplasma die gleichen Eiweisskörper zukommen. schliessend fand H. Przibram 50) durch systematische Untersuchung Gegensatz einer grossen Reihe von Repräsentanten der verschiedensten Tierkreise, Wirbeltieren dass in der That typisches Myogen sich bei allen Wirbeltieren wirbellosen findet und bei allen Wirbellosen vermisst wird. Ebensowenig konnte das im Muskelplasma gewisser Wirbeltiere präformierte lösliche Myogenfibrin mit Sicherheit bei irgend einem wirbellosen Tiere nachgewiesen werden.

3. Man wird von vornberein wohl schwerlich annehmen können, dass die Muskeleiweisskörper aller Wirbellosen miteinander identisch sind. Leider mangelt es noch gänzlich an systematischen Untersuchungen in dieser Richtung. Die einzigen Anhaltspunkte ergeben die auf die Wärmestarre bezüglichen Litteraturangaben.

Wärmestarre

Kühne hat festgestellt, dass die Muskeln von Warmblütlern bei 47-50°, diejenigen von Fröschen bei 35-40° infolge Gerinnung ihrer Eiweisskörper wärmestarr werden. Wie sich später herausgestellt hat, ist dieser Unterschied darin begründet, dass das Muskelplasma der Amphibien, nicht aber dasjenige warmblütiger Tiere, lösliches Myogenfibrin enthält.

Ebenso wie die Wirbeltiere, verfallen auch die Wirbellosen in Wärmestarre, sobald die Temperatur des Mediums, das sie umgiebt, die Coagulationstemperatur ihrer Muskeleiweisskörper erreicht hat\*). Es liegen nun zahlreiche Angaben über das Temperaturmaximum vor, bei dem das contractile Protoplasma und das differenzierte Muskelgewebe der verschiedensten Tiere noch funktionsfähig bleibt, und zwar beziehen sich dieselben einerseits auf systematisch angestellte Wärmestarrever-

<sup>\*)</sup> Bei solchen Versuchen an Wirbellosen ist wohl zu beachten, dass die Wärme bei diesen letzteren zunächst tonus lösend wirkt. Legt man z. B. eine Holothurie in warmes Wasser von 35-38°, so erschlafft sie vollständig und büsst ihre Kontraktionsfähigkeit ein [Schönlein 44)].

suche, andererseits aber auf die gelegentliche Beobachtung des Vorkommens tierischer Organismen in heissen Quellen. Eine tabellarische Zusammenstellung des vorliegenden Materials unter Berücksichtigung der Angaben über die Koagulationstemperaturen der Muskelplasmen extra corpus, soweit solche Angaben eben vorhanden sind, dürfte nicht ohne Interesse sein.

### Protozoen.

Tiergattung und Art	Temperatur- maximum <sup>o</sup> C.	Tiere wurden lebend angetroffen bei <sup>0</sup> C.	Koagulations- temperatur des Muskel- plasmas bei °C.	Bemerkungen	Autor
Vorticellen	40°	38°		Die bei 38° noch reizbaren Stiel- muskeln rollen sich bei 40° zu- sammen.	Kühne*)
Amöben	350				do.
Actinophrys Eichhornii	430	380		Zieht bei 35°-38° seine Pseudo- podien ein und wird bei 43° wärmestarr.	Schultze 12)
Infusorien	48— 57°			Bewegliche Infusorien verloren ihre Beweglichkeit bei 120—134° Fahrenheit (48—57° C.).	Wyman 15)
Cercomonas intestinalis	420			Lebt im Digestionstrakt des Menschen.	Zunker*)
Flagellaten	59— 61°			Flagellaten gingen bei 138—142° Fahrenheit (59—61°C.) zugrunde, während ihre Sporen eine trockene Hitze von 120—130°C. vertrugen.	Dallinger <sup>21</sup> )
Verschiedene einzellige Organismen		70°		Durch sehr langsame Anpassung wurden Organismen, die sonst bei 60° zugrunde gehen, auf 70° accli- matisiert (s. u.).	Dallinger 28)
Carchesium	47°	45°			Schür- meyer 23)
Vorticellen	40°			Es scheint, dass encystierte Vorti- cellen Wärmegrade bis zu 60° vertragen können.	Lindner 47)
Stentoren	44— 50°				Davenport u. Castle <sup>43</sup> )

### Cölenteraten und Spongien.

Tethya, Chondrosia, Myxilla	l l	1. 45—57° 2. 62—65° 3. 75—80°	Kruken- berg **)
Aktinien (Sagartia, Anthea)		1. 40° 2. 60—65° 3. 80°	do.
Rhizostoma		1. 44 ° 2. 80	do.

Tiergattung und Art	Temperatur- maximum °C	Tiere wurden lebend ange- troffen bei °C	Koagulations- temperatur des Muskel- plasmas °C	Bem <b>e</b> rkungen	Autor
Alcyonium			1. 45 ° 2. 70—72 °		Kruken- berg **)
Cestus veneris	34,00				Vernon 46)
Medusen	36,4— 39,4°				do.
Aktinien	40,9— 43,5°				do.
Aktinia mesembry- anthemum			1. 38,5— 51 ° 2. 69—77 °		Przibram 50)
Cerianthus			1.51—54° 2.78—79°		do.

# Echinodermen.

Holothuria tubulosa			42-450		Kruken- berg <sup>22</sup> )
do.		40°			Frenzel 27)
Antedon	30°				do.
Seeigel	38,8— 40,7 °			An Embryonen von Strongylocentrotus wurde im Verlauf der Entwickelung vom Ei zum Pluteus ein Hinaufrücken des Temperaturmaximums von 28,5 auf 40,5 beobachtet.	Vernon 46)
Stichopus regalis			47—65° 70°	Das opalescente schwach alkalische Muskelplasma trübte sich bei 47°, gerann bei 57-65°; das Filtrat gab in der Mitte der 70er Grade noch eine weitere, sehr spärliche Gerinnung.	v. Fürth 40)
Astropecten aurantiaca			1. 38—64° 2. 70°		Przibram 50)
Strongylo- centrotus			1. 43—66° 2. 77°?		do.
Holothuria tubulosa			1. 42—64° 2. 75°		do.

# Würmer.

Essigälchen	30°		Spallanzani 1)
Lumbricus		1. 45—52°	Kruken-
complanatus		2. 60—65°	berg <sup>22</sup> )

Tiergattung und Art	Temperatur- maximum °C	Tiere wurden lebend ange- troffen bei °C	Koagutations- temperatur des Muskel- plasma °C	Bemerkungen	Autor
Lumbricus terrestris, Hirudo me- dicinalis	34,5— 49,5°			Die Muskeln von Würmern zeigen eine Verkürzung bei 37— 48° und verlieren ihre Erregbar- keit bei 34,5—49,5°.	Vernon 45)
Spirographis			1.51° (?) 2.62—85°		Przibram 50)
Balano- glosaus (Entero- pneusta)			1. 48 ° (?) 2. 6575 °		do.

# Mollusken.

Cyclosto- mum- thermale		35— 44° (R.?)		In den heissen Quellen von Ab- bano fanden sich eine Menge kleiner Schnecken, die auf dem Boden herumkrochen und nicht ohne empfindliche Schmerzen an der eingetauchten Hand aus dem dampfenden Wasser herausgefischt werden konnten.	Martens <sup>2</sup> )
do.		37,7°		In den heissen Quellen von Abbano.	Owen 6)
Muscheln			45—46°		Bernstein*)
Physa acuta		33— 35 °		Heisse Quellen von Dax.	Dubalen 17)
Spondylus gaederopus			1. 37—50° 2. 60—65° 3. 70°		Kruken- berg <sup>22</sup> )
Pekten jacobäus			1. 42—50° 2. 55—60° 3. 69—73°		do.
Mytilus gallo- provincialis			52—640		do.
Tethys fimbria	-		1.44—57° 2.70°		do.
Eledone moschata			1.40—70° 2.75°		do.
Aplysia, Murex		30 <del>-</del>			Frenzel <sup>27</sup> )
Eledone	35 °	30 °			do.

Tiergattung und Art	Temperatur- maximum °C.	Tiere wurden lebend ange- troffen bei °C.	Koagulations- temperatur des Muskel- plasmas °C.	Bemerkungen	Autor
Helix pomatia	400			Verträgt <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Stunde lang eine Temperatur von 40°, nicht aber 1¹/ <sub>2</sub> Stunde lang.	Yung **)
Octopus	36 °				Vernon 45, 46)
Pterotrachea	42,30				do.
Anodon, Helix, Planorbis, Lymnäus				Verlust der Muskelerregbarkeit bei 41,0—50,5°.	do.
Octopus			1. 42—61 ° 2. 70—75 °		v. Fürth 49)
Sepia officinalis			1. 40—43° 2. <b>4</b> 5—47°		do.
do.			1. 38—48° 2. 69—75°		Przibram <sup>50</sup> )

### Crustaceen.

?		55— 65°		In heissen Quellen in Arkansas fand Long bei einer Temperatur von 132—150° F. (= 55—65° C.) ein kleines Schaltier ("a small bivalve testaceous animal"). Varigny meint, es dürfte sich um eine Crustacee handeln.	Long 2)
Cypris		36— 40°		"On a signalé dans la partie chaude du Chedakra des animaux de très petite taille, doués de beaucoup d'agilité Nous nous sommes assuré que ce sont des Crustacés du genre Cypris. Ils vivent dans les endroits de la rivière où l'eau est assez chaude, pour que la main ne puisse la supporter sans éprouver un sentiment assez vive de brulure.	Gervais †)
Astacus			45-50°		Bernstein 9)
Cypris fusca		78°(!)		Vorkommen in einer schwefelhaltigen Quelle in den Pyrenäen.	Soubeiran 10)
Daphnia sima	33,5 °				Plateau 16)

Tiergattung und Art	Temperatur- maximum <sup>0</sup> C.	Tiere wurden lebend angetroffen bei <sup>0</sup> C.	Koagulations- temperatur des Muskel- plasmas ° C.	Bemerkungen	Autor
Gammarus Roeselii, Cypris fusca, Cyclops quadricornis	36 °				Plateau 16)
Homarus			1. 42—43° 2. 54—56° 3. 67—71° 4. 72—75°		Kruken- berg <sup>27</sup> )
Pagurus, Dromia, Pisa, Portunus	34— 38°			Grapsus und Carcinus können einer Temperatur von 38° wider- stehen. Es handelt sich um Tiere, die sich am Strande in seichten Tümpeln aufhalten, welche von der Sonne schnell erwärmt wer- den können.	de Varigny 30)
Cypris		45— 50,5°		Eine Cyprisart wurde von Blan- chard in den heissen Quellen von Hamman-Meskhoutine gefunden.	Monier∞)
Astacus				Erregbarkeit der Muskeln ging verloren bei 31,5—38,5°.	Vernon 45 ,46)
Palaemon	39,5 °				do.
do.	26°				Frenzel 27)
Scyllarus	40°				do.
Astacus fluviatilis			1. 47—53° 2. 58 ? 3. 67—75°		Przibram 50)
Homarus vulgaris			1. 46—51° 2. 54,5— 57,5° 3. 64—77°		do.
Maja squinado			1. 47,5— 51 ° 2. 54,5— 61 ° 3. 65—74 °		do.

# Arachnoideen.

Spinnen		?	In der Nachbarschaft der heissen Gervais') Quellen von Chedakra, wo der Boden eine so hohe Temperatur besitzt, dass man die Hitze durch den Stiefel hindurch spürt, laufen kleine Spinnen herum.

Tiergattung und Art	Temperatur- maximum °C.	Tiere wurden lebend ange- troffen bei <sup>o</sup> C.	Koagulations- temperatur des Muskel- plasmas <sup>0</sup> C.	Bemerkungen	Autor
Spinnen		3		W. T. Brigham beobachtete bei heissen Quellen in Californien Spinnen, die auf Wasser von 176° F. (= 80° C.) standen, ohne dass ihr Körper eintauchte. Die Haare an den Beinen hielten die direkte Berührung des Wassers ab.	Wyman 18)
Argyroneta aquatica	38,5 °				Plateau 16)
Hydrachna cruenta	46,20				do.
			Ta	rdigraden.	
Tardigraden	45— 48°			Während Tardigraden, in Wasser erwärmt, nur eine Temperatur von 45—48° vertragen, können sie im ausgetrockneten Zustande bis auf 120° C. erwärmt werden, ohne die Fähigkeit zu verlieren, wieder aufzuleben.	Doyère 4)
Emydium, Makrobiotes	50°			Während die Tardigraden in einem feuchten Medium keine höhere Temperatur als 50° vertragen, können sie, wenn sie an der Luft ausgetrocknet worden sind, noch nach 5 Minuten bei 100° wieder belebt werden.	Broca 11)
			I	nsekten.	
Schmetter- lingsraupen	340		!		Spallanzani ')
Fliegeneier	41—47				do.
Podura	36 •				Nicolet 5)
Culex pipiens	40°				Plateau 16)
Cloë diptera	44,70				do.
Notonecta glauca	44,5 °				do.
Nepa cinerea	440				do.
Agabus bipustulatus	38°				do.
Hydroporus dorsalis	420				do.

Tiergattung und Art	Temperatur- maximum °C.	Tiere wurden lebend ange- troffen bei <sup>0</sup> C.	Koagulations- temperatur des Muskel- plasmas ° C.	Bemerkungen	Autor
Hydaticus transversalis	39 º				Plateau 16)
Hydrous caraboides	41,7°				do.
Larven von Stratiomys		69°		Die Larven einer Fliegenart (Stratiomys) wnrden in einer heissen Quelle in Colorado bei einer Temperatur von 157° F. (= 69° C.) angetroffen.	H. G. Grif- fiths <sup>22</sup> )
Verschiedene Insekten	46— 47				Bachmet- jew 48)
Periplaneta orientalis	41— 42°				Graber 31)
Diaspinen	54— 55 °			Die Schildläuse starben bei 54° erst nach 40 Minuten ab, bei 55° nach 22 Minuten.	Reh 51)

#### Tunikaten.

Salpen	37,7 0		Vernon *6)
Ascidia mamillata		1. 43,5— 53,5 ° 2. 57 ° 3. 65—81 °	Przibram <sup>16</sup> )

4. Ueberblickt man diese lange Reihe heterogener Beobachtungen, so bemerkt man, dass bei der weitaus überwiegenden Mehrzahl tierischer Organismen, welchem Kreise sie auch immer angehören mögen, die Koagulation des Muskelplasmas bereits bei einer Temperatur von etwa 35-45° beginnt und dass innerhalb der Breite der angegebenen Temperaturen auch gleichzeitig jene obere Grenze liegt, bei der das Leben erlischt. Damit soll nicht gesagt sein, dass die Koagulation des Muskelplasmas wirklich die unmittelbare Todesursache sein muss. Wir sind über die Gewebseiweisskörper nicht nur der Wirbellosen, sondern auch der Wirbeltiere nur sehr mangelhaft unterrichtet; aber soviel scheint sicher, dass manche Gewebe, so insbesondere auch die Nervensubstanz (Halliburton) Proteïnstoffe enthalten, die in manchen ihrer Eigenschaften, namentlich aber hinsichtlich ihrer Koagulationstemperatur dem Myosin nahestehen. Es könnte also vielleicht ebensogut eine Gerinnung der Eiweisskörper der nervösen Centralorgane für die Sistierung der Lebensvorgänge verantwortlich gemacht werden, wie die Koagulation der Muskeleiweisskörper. P. Bert 14) giebt an, die Kontraktilität der Kaltblüter-muskeln gehe erst bei einer höheren Temperatur verloren, als die Erregbarkeit der Nervencentren und der motorischen Nerven.

Neben der grossen Zahl von Fällen, in denen die vorerwähnte Gesetzmässigkeit in sehr monotoner Weise zum Ausdrucke gelangt, stehen vereinzelte Beobachtungen über die Persistenz tierischer Organismen bei

weit höheren Temperaturen.

So kann es nach den Beobachtungen von Wyman 15) und Dallinger 21) Cebende Organismen keinem Zweifel unterliegen, dass gewisse Protozoen Temperaturen bis in heissen zu 70° C zu ertragen vermögen. Ferner lebt eine Molluskenart (Cyclostomum termale) in einem Medium, das zum mindesten hart an der Grenze der gewöhnlich beobachteten Koagulationstemperatur des Muskelplasmas steht und gewisse Arthropoden (Cyprisarten, sowie die Larven einer Fliegenart, Stratiomys) finden sich gar in heissen Quellen bei Temperaturen, bei denen im allgemeinen die Muskeleiweisskörper längst

geronnen sind [Long 2], Soubeiran 10], H. G. Griffiths 28].

Man könnte sich versucht fühlen, die letztgenannten Angaben auf fehlerhafte Beobachtungen zu beziehen; es erfordert in der That eine gewisse Aufmerksamkeit, um festzustellen, bei welcher Temperatur die Tiere wirklich angetroffen worden sind, da erfahrungsgemäss in verschiedenen Tiefen und Regionen ein und derselben heissen Quelle grosse Temperaturdifferenzen bestehen können. Nun hat sich aber aus den hochinteressanten Beobachtungen von Dallinger 28) sowie aus denen von Davenport und Castle 48) die Thatsache ergeben, dass sich tierische Organismen durch allmähliche Gewöhnung höheren Temperaturen anzupassen vermögen. Man hat infolgedessen keinen triftigen Grund, daran zu zweifeln, dass die Natur einen Vorgang einzuleiten vermöge, der selbst dem mit unvollkommenen Laboratoriumsmitteln arbeitenden Experimentator unter Umständen gelingen kann.

5. Die Erscheinung der Gewöhnung niederer Organismen an erhöhte Temperaturen tritt in klarer und einfacher Form in Versuchen tropismus zutage, die Mendelsohn 39) im physiologischen Institute in Jena aus- der Para-mäcien geführt hat. Paramäcien sind innerhalb gewisser Temperaturgrenzen positiv bezw. negativ thermotropisch\*). Ihr Temperaturoptimum liegt bei 24—28°, d. h. sie wählen, wenn sie wechselnden Temperaturen ausgesetzt werden, ihren Standpunkt womöglich entsprechend dem angegebenen Wärmegrade. "Wird eine mit Paramäcien-haltigem Wasser gefüllte Wanne", sagt Mendelsohn, "zwischen 2 Endtemperaturen von 36° und 24° gebracht, so begeben sich alle Paramäcien nach dem Ende der Wanne, wo das Wasser eine Temperatur von 24-28° hat. Werden aber die vor dem Versuche in der Wanne gleich verteilten Paramäcien eine längere Zeit, circa 4-6 Stunden, einer Temperatur von 56-38° ausgesetzt und dann unter eine Temperatur von 24-36° gebracht, so begeben sie sich nicht zum gewöhnlichen Optimum (24-28°), sondern

<sup>\*)</sup> Ein geeignetes Material zum Studium thermotropischer Erscheinungen bilden auch die Plasmodien von Aethalium septicum. Bereits Staht hatte beobachtet, dass Plasmodien, die mit der einen Hälfte in Wasser von 30° C. mit der anderen Hälfte in solches von 7° getaucht werden, sich allmählich in das warme Wasser hinüberziehen. Duch analoge Versuche ermittelte Wortmann 25), dass eine Temperatur unter 36° die Plasmodien anzieht, eine solche von mehr als 36° sie abstösst.

es sammelt sich der Teil, welcher sich auf der kühleren Seite befindet, an einer Stelle, die etwa der Temperatur von 30-32° entspricht; diejenigen Individuen aber, die in dem Ende waren, wo die Temperatur 36° beträgt, bleiben dort und zeigen keinen Thermotropismus. Die Temperatur von 36° liegt für sie jetzt in den Grenzen des Optimums. Dieser Versuch zeigt in grosser Klarheit den Einfluss der Anpassungsfähigkeit auf den Thermotropismus der Paramäcien."

Gewöhnung Temperaturen

Dallinger 28) unternahm den Versuch, einzellige Organismen an an höhere Temperaturen zu gewöhnen, die sonst mit dem Leben nicht mehr verträglich sind. Seine Experimente wurden mit unendlicher Mühe und Sorgfalt während der Dauer einiger Jahre durchgeführt; die Steigerung der Temperatur des Mediums musste von einem halben Grade zum anderen mit grösster Vorsicht, gewissermassen tastend, bewerkstelligt werden. Jeder zu schnelle Anstieg der Temperatur in dem genau eingestellten Thermostaten hatte ein massenhaftes Absterben der Protozoen zur Folge und zwang den Experimentator, wieder zurückzugehen und oft monatelang zu warten, bis die Organismen ihre Anpassung vollzogen hatten und imstande waren, den kritischen Punkt glücklich zu überwinden. Dallinger hatte schliesslich die Befriedigung, zu sehen, dass Protozoen, die gewöhnlich bei etwa 15 °C leben und bei 60 °C (140 ° F) augenblicklich absterben, dahin gelangt waren, dass sie nunmehr bei einer Temperatur von 70 ° C (158 ° F) gediehen, jedoch bei 15° C alsbald zugrunde gingen. Leider wurde die Fortsetzung des schönen Versuches durch einen Unfall vereitelt.

Ein auf Wirbeltiere bezügliches Pendant zu den angeführten Versuchen bilden die Experimente, die Davenport 48) im Vereine mit Castle an Kröteneiern ausgeführt hat. Dieser geistvolle amerikanische Biologe, in dessen vortrefflicher "Experimenteller Morphologie" sich, nebenbei bemerkt, eine eingehende Erörterung der einschlägigen Litteraturangaben findet, hielt Eier von Bufo lentiginosus einerseits bei 15°, andererseits bei 24-25°. Die aus den bei 15° gezüchteten Eiern ausgeschlüpften Kaulquappen werden bei 41° oder darunter wärmestarr, während bei den Kaulquappen, die ihre Entwickelung in dem wärmeren Medium durchgemacht hatten, die Wärmestarre in keinem Falle unter 43° eintrat.

Vernon 46) verglich die Temperaturmaxima einiger Insassen des Neapeler Aquariums im Frühjahr und im Hochsommer, wo das Wasser um etwa 10°0 wärmer war, und fand in letzterem Falle ein deutliches Emporrücken der mit dem Leben verträglichen Grenztemperatur; (bei Salpen um 0,6°, bei Rhizostoma um 1,3°, bei Amphioxus um 1,5°).

Davenport hat eine Hypothese über den Mechanismus dieser Anpassung an höhere Temperaturen aufgestellt, die viel für sich hat; er sprach die Ansicht aus, die Acclimatisation gehe mit einer Wasser-

verarmung des Protoplasmas einher.

Abhängig-keit der demWassergehalte de

Protoplasmas

Lewith 34) hat die wichtige Thatsache festgestellt, dass die Koagu-Kongula- lationstemperatur von Eiweissstoffen in sehr hohem Grade von ihrem ratur von Wassergehalte beeinflusst wird, z. B.

es	Eieralbumin							Koagulationstemperatur	56°
ı	,,	mit	einem	Gehalt	von	25%	H,O	,,	74—80
	**	,,	**	**	"	18	,,	"	8091
	,,	"	<i>"</i> .		,,	6	"	"	1450
	*,	was	sertrei	(Haas)					160-170

Die Wärmegerinnung löslicher Eiweissstoffe ist also nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch des Wassergehaltes, und der Schluss, dass das kontraktile Protoplasma vielleicht durch Wasserverarmung eine gesteigerte Resistenz gegen hohe Wärmegrade erlangen könnte, erscheint durchaus berechtigt.

Davenport unterwarf seine Hypothese einer experimentellen Prüfung, indem er Hamaker veranlasste, Ciliaten allmählich an die Existenz in salzreichen Medien zu gewöhnen; dabei wird das Protoplasma, wie der Augenschein lehrt, unter Schrumpfung der Leibessubstanz dichter und wasserärmer. Es ergab sich nun, dass diese Veränderung mit einer Erhöhung jener Temperatur einhergeht, bei der die Wärmestarre eintritt.

Lewith hat seine Beobachtungen zur Erklärung der bekannten Resistenz der Sporen gewisser Mikroorganismen gegen hohe Temperaturen herangezogen, und man ist wohl berechtigt, die ans Unglaubliche grenzende Widerstandsfähigkeit eingetrockneter Rotiferen und Tardigraden gegen Hitze auf dieselben Momente zurückzuführen.

Es ist eine allbekannte Thatsache, dass bei den vorerwähnten Tardigraden Tieren, wenn sie eintrocknen, das Leben gewissermassen latent wird, um beim Anfeuchten wieder zu erwachen. Das Verhalten solcher eingetrockneter Tiere gegen hohe Temperaturen wurde durch eine von der Pariser Société de Biologie eingesetzte Kommission eingehend untersucht. Der Berichterstatter Broca 11) teilt als Ergebnis der angestellten Versuche mit, dass die betreffenden Organismen sich in einem feuchten Medium ganz wie andere Tiere verhalten und keine höhere Temperatur als 50° vertragen. Sind sie dagegen an der Luft eingetrocknet, so können sie schnell von —17,6° auf +78° erwärmt werden, also eine rapide Temperaturschwankung von beinahe 100° überstehen, ohne die Fähigkeit der Reviviscenz einzubüssen. Vollständig ausgetrocknete Rotiferen und Tardigraden vertragen mit Leichtigkeit eine 5 Minuten lang dauernde Einwirkung einer Hitze von 100°. Diese unwahrscheinlich klingende Thatsache ist also zweifellos festgestellt.

Es sei hier übrigens daran erinnert, dass manche niedere pflanzliche Organismen auch in lebensfrischem Zustande sehr hohe Temperaturen aushalten. Brewer 18) beobachtete in heissen Quellen Pflanzenwuchs bei 93 °C. Nach Wyman 15) können niedere Algen in Wasser
von 208 °F, also nahe der Siedehitze, leben. Hoppe-Seyler 18) fand
allerdings bei sorgfältiger Untersuchung einiger heissen Quellen Italiens
keinen Pflanzenwuchs oberhalb 70 ° und hielt daher die betreffenden
Angaben für Täuschungen; jedoch wohl mit Unrecht. Davenport und
Castle 43) betonen ausdrücklich, dass blaugrüne Algen sicherlich über
80 ° und vermutlich selbst noch bei der Siedetemperatur des Wassers
existieren können.

#### Litteratur.

L. Spallanzani, Opuscules de physique animale et végétale; traduits par J. Senebier. Paris 1777, p. 55-58.

<sup>2)</sup> Long, Expedition to the Rocky Mountains, 2, p. 291, Philadelphia 1822 (citiert nach Wyman, s. u.).

<sup>3)</sup> G. v. Martens, Reise nach Venedig, 2, 1824, p. 196.

<sup>4)</sup> Doyère, Mémoire sur les Tardigrades. Annales des sciences nat. (2), 18, 1842, p. 29

- 5) H. Nicolet, Recherches pour servir à l'histoire des Podurelles. Schweizer Gesellsch. N. Denkmäler, 6, 1842, p. 11 (citiert nach Davenport u. Castle, s. u., p. 230,
- 6) R. Owen, Oeuvres complètes de John Hunter, traduit par G. Richelot, 4, 1843, p. 206, Anmerkung.
- 7) P. Gervais, Observations sur les sources d'Hammam Meskhoutine, présentés à l'Académie des Sciences de Montpellier, 1848, 27. Novembre. Extrait publié dans l'Institut, 1849 (citiert nach Varigny, s. u.).
- 8) W. Kühne, Ueber die gerinnbare Substanz der Muskeln. Monatsber. der Akad. zu Berlin, 1859, p. 497.
- 9) J. Bernstein, De animalium evertebratorum musculis nonnulla. Diss. Berlin, 1860.
- 10) L. Soubeiran, Note sur la larve du Stratiomys chamaeleon. Compt. rend. Soc. Biol., 1860, p. 185.
- 11) P. Broca, Rapport sur la question au sujet de la reviviscence des animaux desséchés. Au nom d'une Commission composée de M.M. Balbiani, Berthelot, Brown-Séquard, Dareste, Guillemin, Robin et Broca. Mémoires de la Soc. de Biol. (3), 2, 1861, p. 44 ff.
- 12) M. Schultze, Das Protoplasma der Rhizopoden und der Pflanzenzellen. Leipzig, Engelmann, 1863, p. 33.
- 13) W. H. Brewer, Observations on the presence of living species in hot and saline waters
- in California. American Journ. of Science, 41, 1866, p. 391—394.

  14) P. Bert, Sur la mort des animaux à sang froid par l'action de la chaleur. Mém. de la Soc. des Sciences Bordeaux. Extrait des procès-verbaux, 5, 1867, p. XXII.
- 15) J. Wyman, Observations and experiments on living organisms in heated water. Amer. Journ. of Science, 44, 1867, p. 152-169.
- 16) F. Plateau, Recherches physico-chimiques sur les articulés aquatiques II. Resistance à l'asphyxie par submersion, action du froid, action de chaleur. roy. Belg., 34, 1872, p. 316.
- 17) Dubalen, Note sur les Mollusques, qui vivent dans les sources chaudes de Dax. Actes Soc. Linnéenne Bordeaux, 29 (citiert nach Davenport u. Castle, s. u., p. 233), 1873.
- 18) F. Hoppe-Seyler, Ueber die obere Temperaturgrenze des Lebens. Pflüger's Archiv f. Physiol., 11, 1875, p. 113-121.
- 19) P. Bert, Sur l'influence de la chaleur sur les animaux inférieurs. Compt. rend. Soc. Biol., 28, 1876, p. 168.
- 20) E. Zunker, Ueber das Vorkommen des Cercomonas intestinalis im Digestionskanal des Menschen. Deutsche Zeitschr. f. prakt. Medizin, 1878, No. 1.
- 21) W. H. Dallinger, On a series of experiments made to determine the thermal death point of known Monad Germs, when the heat is endured in a fluid. Journ. Roy. Micr. Soc., 3, 1880, p. 1-16.
- 22) Krukenberg, 1. Die Gerinnungstemperaturen der Eiweisskörper in den kontraktilen Geweben der Tiere. 2. Prüfung der Muskeln auf myosinartige Körper. 3. Weitere Untersuchungen zur vergleichenden Muskelchemie, Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., p. 2-14 u. 2. Reihe, 1. Abt., p. 146-147, 1880-82.
- 23) H. G. Griffiths, Larvae of fly in a hot spring in Colorado. Americ. Naturalist, 16, 1882, p. 599.
- 24) O. Bütschli, Protozoa. Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 1, 2. Abt., 1884, p. 860.
- 25) J. Wortmann, Der Thermotropismus der Plasmodien von Fuligo varians (Aethalium septicum). Ber. d. deutschen bot. Ges., 3, 1885, p. 117-120.
- 26) Ch. Richet, De quelques températures élévées, auxquelles peuvent vivre des animaux marins. Archives de Zoologie (2), Bd. 3, 1885, Notes VI-VIII.
- 27) J. Frenzel, Temperaturmaxima für Seeticre. Pflüger's Archiv f. Physiol., 36, 1885. p. 458—466.
- 28) W. H. Dallinger, The Presidents Address, Journ. Roy. Micr. Soc., 1887, p. 185-199.
- 29) H. de Varigny, Note sur l'action de l'eau douce, de la chaleur et de quelques poisons sur le Beroë ovatus. Compt. rend. Soc. Biol., 39, 1887, p. 61-63.

  30) — Ueber die Wirkung der Temperaturerhöhungen auf einige Crustaceen. Centralbl. f.
- Physiol., 1, 1887, p. 173-175.
- 31) V. Graber, Thermische Experimente an der Küchenschabe (Periplaneta orientalis). Pilüger's Archiv f. Physiol., 41, 1887, p. 240-256.
- 32) E. Yung, Contributions à l'histoire physiologique de l'escargot. Mémoires couronnés de l'Acad. roy. de Bruxelles, 49, 1888, p. 15-19.

Die Muskeln. 435

- 33) Schürmeyer, Ueber den Einfluss äusserer Agentien auf einzellige Wesen. Jenaische Zeitschr. f. Naturwiss., 24 (N. F. 17), 1890, p. 410-415.
- 34) S. Lewith, Ueber die Ursache der Widerstandsfähigkeit der Sporen gegen hohe Temperaturen. Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol., 26, 1890, p. 351.
- 35) H. Hubbard, Insect life in the hot springs of the Yellowstone National Park. Canadian Entomologist (Montreal), 23, p. 226-230 (cit. Zool. Record, 1891).
- 36) R. Monier, Description d'une nouvelle espèce de Cypris, vivant dans les eaux thermales du Hammam-Meskhoutine. Bull. de la Soc. zool. de France, 18, 1893, p. 140 **—142.**
- 37) H. de Varigny, Les températures extrèmes dans la vie des espèces animales et végétales. Revue scientif., 51, 1893, p. 641-651.
  38) Bruner, Animal life in Thermal Springs. Insect Life, 7, 1895, p. 413-414.

- 39) M. Mendelsohn, Ueber den Thermotropismus einzelliger Organismen. (Aus dem physiol. Institut in Jena.) Pflüger's Archiv f. Physiol., 60, 1895, p. 1-27.
- 40) Th. Bokorny, Vergleichende Studien über die Giftwirkung verschiedener chemischer Substanzen bei Algen und Infusorien. Pflüger's Archiv f. Physiol., 64, 1896,
- 262-306.
  41) G. Grethe, Ueber die Wirkung verschiedener Chininderivate auf Infusorien. Deutsches Archiv f. klin. Medizin, 56, 1896, p. 188—201. 42) G. Lindner, Studien über die Biologie parasitischer Vorticellen. Biolog. Centralblatt,
- 16, 1896, p. 610-624.
- 43) Davenport u. Castle. On the Acclimatization of Organisms to high Temperatures, Arch. f. Entwickelungsmechanik, 2, 1896, p. 227—245. Vergl. auch Daven-port, Experimental Morphology, New York, Macmillan & Co., 1897, p. 231—273.
- 44) K. Schönlein, Ueber die Einwirkung der Wärme auf den Tonus der Muskeln von Schnecken und Holothurien. Zeitschr. f. Biologie, 36, 1898, p. 528, Anmerkung.
- 45) H. A. Vernon, Heat rigor in coldblooded animals. Journ. of Physiology, 24, 1899, p. 239-287.
- 46) The death-temperature of certain marine organisms. Journ. of Physiology, 25, 1899, p. 131-136.
- 47) Zoethout, On some analogies between the physiological effect of high temperatures, of
- oxygen and certain poisons. Americ. Journ. of Physiol., 2, 1899, p. 220-242. 48) Bachmetjew, Ueber die Temperatur der Insekten. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 66, 1899, p. 521-604. Vergl. auch: Societas entomologica (Zürich), 15, 1900, p. 89-91, 97-100, 105-110.
  49) O. v. Fürth, Ueber die Eiweisskörper der Kaltblütermuskeln und ihre Beziehung zur
- Wärmestarre. Zeitschr. f. physiol. Chemic, 31, 1900, p. 338-353.
- 50) K. Przibram, Hofmeister's Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, 1902.
- 51) L. Reh, Versuche über die Widerstandsfähigkeit der Diaspinen gegen äussere Einflüsse. Biolog. Centralbl., 20, p. 741-751.

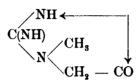
### II. Extraktivstoffe der Muskeln.

Unsere Kenntnisse von den Extraktivstoffen, d. h. den durch Extraktion mit heissem Wasser darstellbaren Bestandteilen der Muskeln wirbelloser Tiere sind ausserordentlich lückenhaft und dürftig. Systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand scheinen niemals angestellt worden zu sein, was eigentlich um so erstaunlicher ist, als gewissermassen gleich die ersten Stichproben ergeben hatten, dass die betreffenden Verhältnisse unter den einzelnen Tierklassen grundverschieden und von denjenigen bei den Wirbeltieren durchaus abweichend sind. Für die vergleichend-physiologische Forschung, soweit sie mlt chemischen Hilfsmitteln arbeitet, liegt hier also ein weites und kaum bebautes Feld vor.

Unsere Darstellung muss sich hier auf eine Aufzählung fragmentarischer, eines inneren Zusammenhanges leider noch entbehrender Thatsachen beschränken.

Kreatin 1. Unter den stickstoffhaltigen Extraktivstoffen des Wirbeltier-Kreatinin muskels steht das Kreatin

seiner Menge nach im Vordergrunde. Dieser Körper scheint bei Wirbellosen regelmässig zu fehlen; ebenso wie auch das Kreatinin



welches von Monari als Bestandteil des Hundemuskels erkannt worden Valenciennes und Frémy 1) glaubten zwar diese Substanzen im Fleische von Crustaceen gefunden zu haben, doch vermochte Krukenberg 13) bei Verarbeitung einer grösseren Menge (1 Pfund) Hummermuskeln keine Spur davon zu finden. Offenbar sind die erstgenannten Autoren durch den Umstand getäuscht worden, dass sich im Crustaceenfleische, chenso wie auch in der Leber, eine Substanz findet, die mit Nitroprussidsalzen bei Gegenwart von Natronlauge oder Ammoniak eine schöne Purpurfärbung giebt [Krukenberg 17, 19]]. Dass es sich dabei aber keinesfalls um Kreatinin handeln könne, ergiebt sich aus den Angaben von Le Nobel (vergl. Referat in Maly's Jahresbericht, Bd. 13, p. 239), denen zufolge sich das Kreatinin gerade vom Aceton und von der Acetessigsäure dadurch unterscheidet, dass die Weyl'sche Reaktion (Rotfärbung bei Gegenwart von Nitroprussidsalzen) bei Anwendung von Ammoniak an der Stelle von Kali- oder Natronlauge versagt. Dass es sich aber nicht um Aceton oder dergleichen handeln könne, hat Krukenberg 19) dadurch festgestellt, dass er die Nichtflüchtigkeit der betreffenden Substanz konstatierte.

Kreatin und Kreatinin wurden von Valencieunes und Frémy<sup>1,2</sup>) in den Muskeln von Austern und Cephalopoden, von Krukenberg<sup>10,12,14</sup>) bei Mollusken (Osträa, Helix, Pectunculus, Doriopsis, Tethys, Loligo) und Würmern (Lumbricus, Sipunculus, Spirographis) vermisst.

Xanthinkörper 2. In Bezug auf das Vorkommen der Xanthinstoffe (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Karnin), die in den Wirbeltiermuskeln eine nicht unwichtige Rolle zu spielen scheinen, sind wir auf einige dürftige Notizen von Krukenberg 10, 12, 14, 16) angewiesen. Dieser fand reichliche Hyoxanthinmengen im Hummerfleische; auch in den Hautmuskelschläuchen von Sipunculus nudus und Spirographis fand sich etwas Hypoxanthin, ebenso in Cephalopodenmuskeln, nicht aber beim Heuschreckenkrebs, beim Regenwurm, und ebensowenig bei verschiedenen Muscheln und Schnecken. Das Vorkommen von Hypoxanthin unter den Extraktivstoffen der Cephalopodenmuskeln verdient insofern einiges Interesse, als es nach Beobachtungen des Verfassers (s. o.) in relativ grosser Menge im Harne der Kopffüssler auftritt, also

437

offenbar im Stoffwechsel derselben eine nicht unwichtige Aufgabe zu erfüllen hat.

3. Taurin und Glykokoll. Von besonderem Interesse ist das <sup>1</sup> Vorkommen reichlicher Taurinmengen in den Muskeln gewisser Mollusken.

Taurin

Das Taurin (Amidoäthansulfonsäure C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> NH<sub>2</sub>) figuriert bekannt-

lich im Wirbeltierorganismus nicht unter den Muskelextraktivstoffen; man begegnet ihm vielmehr als einem wichtigen Bestandteile der Wirbeltiergalle und zwar mit Cholsäure zu Taurocholsäure gepaart; es war daher eine sehr überraschende und physiologisch bedeutsame Wahrnehmung, dass eine amidierte organische Verbindung, die im Wirbeltierorganismus als Produkt des Leberstoffwechsels auftritt, sich bei niederen Tieren in den Muskeln anhäuft. Dieser Befund wird aber doppelt interessant durch die Thatsache, dass eine andere amidierte Säure, das Glykokoll, welche sich bekanntlich in der Wirbeltiergalle als Genosse des Taurins mit Cholsäure verbunden findet, ebenfalls in den Muskeln der Mollusken, gewissermassen mit dem Taurin vicariierend, auftritt.

Das Taurin wurde von Valenciennes und Frémy<sup>1, 2</sup>) in den Muskeln von Austern und Cephalopoden aufgefunden und durch seine Lösungsverhältnisse (löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether), durch die auffallende Entwickelung schwefeliger Säure beim Erhitzen, durch die Analyse (C 19,5 %, H 5,9 %, N 10,5 %, S 24,0 %), sowie endlich durch eine von Senarmont ausgeführte krystallographische Untersuchung mit dem Taurin aus der Galle identifiziert.

Die Menge des Taurins in den Cephalopodenmuskeln scheint eine sehr erhebliche zu sein. Nach Léon Frédéricg<sup>9</sup>) genügt es, zerhackte Octopusmuskeln mit Wasser auszukochen und die Extraktionsflüssigkeit eindunsten zu lassen, um eine reichliche Abscheidung von Taurin in Gestalt der grossen, charakteristischen Prismen zu erhalten. Krukenberg<sup>14</sup>) konnte aus 3 mittelgrossen Exemplaren von Loligo über 2 g, sus 2 Senien <sup>1</sup>/<sub>2</sub> G. Taurin derstellen

aus 2 Sepien ½ g Taurin darstellen.

Krukenberg 11,12,18) glaubte ferner, in den Muskelextrakten zahlreicher Lamellibranchiaten (Pinna, Arca, Spondylus, Pectunculus, Pecten) und Gastropoden (Murex, Doriopsis, Cassidaria) Taurin gefunden zu haben. In den Muskeln von Crustaceen und den Gewebsextrakten von Cälentersten murde dergegen des Taurin vermiset

Cölenteraten wurde dagegen das Taurin vermisst.

CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>
Das Glykokoll (Amidoessigsäure | ) wurde von Chitten- Glykokoll
COOH

den <sup>8</sup>) aus den grossen Schliessmuskeln von Pecten irradians, einer an der Küste Nordamerikas sehr häufig vorkommenden Kammmuschel, dargestellt. Der enteiweisste Muskelextrakt wurde durch Alkoholfällung von Glykogen (s. u.) befreit, die Flüssigkeit eingeengt und mit neutralem Bleiacetat gefällt, der Niederschlag abfiltriert, das durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Filtrat mit Tierkohle entfärbt und eingeengt. Es kam zu einer Abscheidung prismatischer Krystalle von süssem Geschmack, die durch ihre Lösungsverhältnisse (löslich in Wasser und schwachem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether), durch Ueberführung in die Kupferverbindung und das schön krystallisierende

salpetersaure Salz, durch Bestimmung des Schmelzpunktes (180°), sowie durch die Analyse als Glykokoll erkannt wurden. Die Menge des Glykokolls (0,39-0,71°/<sub>0</sub>) ist eine sehr erhebliche und übertrifft das

Quantum des Kreatins in den Wirbelmuskeln (0,1-0,4%).

Beachtet man, dass das Glykokoll sicherlich als ein Eiweissspaltungsprodukt anzusehen sei [vergl. Spiro\*)] und dass auch für das Taurin eine solche Provenienz zum mindesten ausserordentlich wahrscheinlich geworden ist, seitdem Friedmann seinen Zusammenhang mit dem Cystin aufgedeckt hat\*\*), so wird man schwerlich mit der Annahme fehlgehen, dass das Auftreten von Taurin und Glykokoll in den Muskeln niederer Organismen, ebenso wie in der Galle höherer Tiere, mit dem physiologischen Eiweissabbau im intermediären Stoffwechsel in engem Konnexe stehe.

Tyrosin und Leucin 5. Auch über das Vorkommen anderer beim Eiweisszerfall auftretender Amidosäuren, wie des Tyrosins und des Leucins, unter den Muskelextraktivstoffen niederer Tiere liegen Angaben vor. Nach Städeler und Frerichs<sup>3</sup>) wären Crustaceen, Spinnen und Insekten durch ihren Reichtum an Tyrosin und Leucin ausgezeichnet. Dohrn<sup>5</sup>) fällte enteiweisste Krebsmuskelextrakte mit Barythydrat und erhielt beim Einengen des durch Kohlensäure von Baryt befreiten Filtrates eine Abscheidung von Krystallen, die durch Lösen im Ammoniak und Fällen mit Alkohol gereinigt wurden. Dohrn nannte die Substanz "Astacin" und hielt sie für eine Verbindung eigener Art; wie aber bereits in einem früheren Kapitel ausgeführt worden ist, dürfte es sich um gewöhnliches Tyrosin gehandelt haben. Nach Krukenberg <sup>10, 11, 16</sup>) scheidet sich aus eingedickten Hummermuskelextrakten Tyrosin in reichlicher Menge in der typischen Garbenform aus; doch bezweifelt der Autor, dass es in den Muskeln präformiert vorkomme.

In wässerigen, mit Alkohol gefällten Extrakten aus Cephalopodenmuskeln (Eledone) finden sich zahlreiche weisse, zu kugeligen Aggregaten angehäufte Krystallnadeln einer organischen Substanz. Dieselben sind fast unlöslich in kochendem Wasser, sie geben keine Murexidreaktion und lösen sich in Salpetersäure; die Lösung nimmt auf Zusatz von Natronlauge eine rote Färbung an, was auf die Gegenwart eines ringförmigen Kernes hindeutet. "Obschon die für das Tyrosin so charakteristischen Garbenformen und sanduhrartig gekreuzten Krystallnadeln in meinen Präparaten fehlten", sagt Krukenberg 11), "so steht doch wohl zu erwarten, dass diese seidenglänzenden, aus Nadeln zusammengesetzten

Knollen Tyrosin sind."

Schliesslich wäre zu erwähnen, dass *Chatin* <sup>15</sup>) öfters Gelegenheit hatte, in den Muskeln verschiedener Insekten teils zu Sternen angeordnete, teils den Muskelbündeln parallel gelegene Krystallnadeln zu beobachten, die er als Tyrosin anspricht.

Wenn man also auch keinen triftigen Grund hat, daran zu zweiseln, dass Tyrosin häufig in den Muskelextrakten niederer Tiere angetroffen wird, so erfordert doch die Deutung dieses Befundes einige Vorsicht. Ist es doch durch die Untersuchungen Salkowski's und M. Jacoby's

und Pathologie 1902.

<sup>\*)</sup> K. Spiro, Ueber Nachweis und Vorkommen des Glykokolls. Zeitschrift physiol. Chemie, Bd. 28, 1899, p. 174—191.

\*\*) Vergl. E. Friedmann, Hofmeister's Beiträge zur chemischen Physiologie

sichergestellt, dass Tyrosin in reichlicher Menge durch postmortale autolytische Eiweissspaltung entstehen könne. Auch hat Voit 6) darauf hingewiesen, dass Tyrosin an der Oberfläche schlecht konservierter Fische u. dergl. in grossen Mengen auftreten könne. Solange also nicht Versuche angestellt worden sind, bei denen, etwa durch schnelles Abbrühen der frischen Muskeln, auf die Ausschliessung autolytischer Spaltungsvorgänge gebührende Rücksicht genommen worden ist, wird man gut daran thun, sich der Ansicht gegenüber, dass das Tyrosin ein echter Muskelextraktivstoff sei, skeptisch zu verhalten.

6. Hinsichtlich des Vorkommens von Harnstoff, der sich be- Hamstoff kanntlich in den Muskelextrakten von Haien und Rochen in so überraschend grosser Menge findet, jedoch auch in den Muskeln anderer Wirbeltiere nicht ganz vermisst wird, liegt für die niederen Tiere keine einzige verlässliche Angabe vor. Zwar sagt Krukenberg 11): "Spärlich finden sich in dem alkoholischen Auszuge der Hummermuskeln auch durchsichtige Prismen, welche nach ihrer Krystallform, ihrem Verhalten gegen Salpetersäure und ihren Löslichkeitsverhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether wohl als Harnstoff angesprochen werden dürfen." Doch wird man die Beweiskraft einer solchen Argumentation um so eher in Zweifel ziehen dürfen, wenn man weiss, wie oft Krukenberg in ähnlich oberflächlicher Weise falsche Schlüsse gezogen hat. ciner späteren Untersuchung von 1 Pfund Hummerfleisch hat übrigens Krukenberg 13) Harnstoff ebenso wie Glykokoll und Taurin vermisst

7. Es möge gestattet sein, an dieser Stelle eine Bemerkung über Melonthin das Melolonthin einzuschalten, eine stickstoff- und schwefelhaltige krystallinische Substanz, die Schreiner 1) aus Maikäfern hergestellt hat, trotzdem es sicherlich durchaus willkürlich wäre, diese Verbindung gerade als Muskelextraktivstoff anzusprechen, da sie durch Extraktion der ganzen Tiere gewonnen worden ist. Schreiner erhielt beim Einengen enteiweisster, mit Bleiessig ausgefällter und durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreiter Maikäferauszüge eine Abscheidung von Nadeln, die aus verdünntem heissen Alkohol, sowie aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisiert werden konnten. Die rein dargestellte Substanz bildete farb-, geruch- und geschmacklose, harte, seidenglänzende Krystalle von der Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Dieselben erwiesen sich unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser und warmem verdünnten Alkohol, leichter in warmem Wasser, leicht löslich in Alkalien und Säuren. Beim Kochen der Substanz mit alkalischer Bleilösung kam es zu reichlicher Abscheidung von Schwefelblei. Beim Erhitzen verbrannten die Krystalle unter Geruch nach verbrannten Haaren, ohne vorher zu schmelzen.

8. Kehren wir nach dieser Abschweifung zu den Muskelbestand- Glykogen teilen zurück und werfen nunmehr einen Blick auf die stickstofffreien Muskelextraktivstoffe, so ergiebt sich, dass das Vorkommen des Glykogens, dem ja eine so wichtige physiologische Bedeutung für den Stoffwechsel des Muskels zugeschrieben wird, auch bei Wirbellosen hinreichend sichergestellt ist.

Chittenden 8) extrahierte das Glykogen aus den Muskeln der Kammmuschel (Pecten irradians) mit Wasser, fällte die enteiweissten Extrakte mit Alkohol; reinigte das Kohlehydrat nach Behandlung mit Alkohol und Aether durch Fällung seiner Lösung mit Barytwasser und Alkohol; zersetzte die Barytverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und fällte wiederum mit Alkohol. Das so erhaltene weisse, amorphe, hygroskopische Pulver entsprach, bei 140° getrocknet, in seiner analytischen Zusammensetzung der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>; es wurde durch Speichel und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verzuckert und gab mit Jodjodkalium eine rotbraune oder kastanienbraune Färbung. Es liegt also kein Grund vor, seine Identität mit dem Glykogen des Wirbeltierorganismus zu bezweifeln.

Inosit

9. Auch über das Vorkommen von Inosit liegen einige Angaben Krukenberg 10, 12, 13, 14, 18) vermochte diese Substanz in den Muskeln von Eledone moschata und Sipunculus nudus nachzuweisen, nicht aber bei Hummern und Langusten, bei verschiedenen Muschel- und Schneckenarten, bei Loligo und ebensowenig bei Lumbricus und Spirographis.

Auf manche Bestandteile des Wirbeltiermuskels, wie z. B. die Inosinsaure Liebig's, die Fleischsaure Siegfried's, die Protsaure von Limpricht scheint bei der Untersuchung von Muskeln niederer Tiere kaum je geachtet worden zu sein.

#### Litteratur.

- 1) Valenciennes et Frémy, Recherches sur la composition des muscles dans la série animale. Compt. rend., 41, 1855, p. 739--741.
- 2) Recherches sur la composition des oeufs et des muscles dans la série animale. Ann. des sciences nat. (3), 50, 1857, p. 175-177.
- 3) G. Städeler u. Fr. Th. Frerichs, Ueber das Vorkommen von Harnstoff, Taurin und Scyllit in den Organen der Plagiostomen. Journ. f. prakt. Chemie, 73, 1858, p. 51, Anm.
- 4) Wittstein, Ueber die Verbreitung des Propylamins. Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmacie, 8, 1859, p. 35.
- 5) H. Dohrn, Analecta ad historiam naturalem Astaci fluviatilis. Inaug.-Dissert. Berlin, 1861.
- 6) Voit, Notiz über Ablagerung von Tyrosin auf tierischen Organen. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 18, 1868, p. 301-309.
- 7) Ph. Schreiner, Die chemischen Bestandteile von Melolontha vulgaris. Ann. d. Chemie u. Pharm., 161, 1872, p. 252. Dissert. Erlangen, 1871.
- 8) R. H. Chittenden, Ueber das Glykogen und Glykokoll im Muskelgewebe von Pecten irradians. Ann. der Chemie u. Pharm., 178, 1875, p. 266-274.
- 9) L. Frédéricq, Recherches sur la physiologie du Poulpe commun (Octopus vulgaris). Arch. de Zool. expér., 7, 1878, p. 582. Vergl. auch: Bull. de l'Acad. roy Belg. (2), 46, p. 58.
- 10) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Beiträge zur Chemie der kontraktilen Gewebe. Untersuchungen des physiol, Inst. Heidelberg, 3, 1880, p. 197-220.
- 11) Beiträge zur Kenntnis der Verbreitung des Harnstoffs und der Amidosäuren bei Wirbellosen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 31-35.
- 12) Untersuchungen des Fleischextraktes verschiedener Fische und Wirbellosen. Unters. d. physiol Inst. Heidelberg, Bd. 4, 1881, Heft 1, p. 54-56.

  13) — Physiologisch-chemische Untersuchungen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 4. Abt., 1881.
- p. 62, Anmerkung. 14) Weitere Untersuchungen zur vergleichenden Muskelphysiologie. Vergl. Studien,
- 2. Reihe, 1. Abt., p. 143-147.
- 15) J. Chatin, Ucber das Vorkommen von Tyrosin in den Muskeln der Insekten. Compt. rend. Soc. Biol., 1883, p. 290.
- 16) Krukenberg u. H. Wagner, Ueber die Besonderheiten des chemischen Baues kontraktiler Gewebe. Zeitschr. f. Biol., 21, 1885, p. 25-40. Vergl. auch H. Wagner, Inaug.-Dissert. Würzburg, 1885.

  17) Krukenberg, La retention de l'urée chez les Sclaciens etc. Ann. du Musée de Mar-
- seille, 3, 1886—1889.
- 18) Vorträge, 1886, p. 273 ff.
- 19) Fortgesetzte Untersuchungen zur vergleichenden Muskelphysiologie. Vergl. Studien, 2. Reihe, 4. Abt., 1887, p. 142-181.

#### VIII. ABSCHNITT.

# Die Gerüstsubstanzen.

# I. Gerüstsubstanzen der Spongien und Cölenteraten.

Die mesodermalen Stützgewebe der niedersten Tiere sind ausserordentlich unvollkommen studiert, trotzdem dieselben, da sie ja die Hauptmasse der Leibessubstanz ausmachen, relativ leicht in einer zur chemischen Untersuchung ausreichenden Menge beschafft werden können. Doch macht sich hier eine andere Schwierigkeit geltend: Es handelt sich vorwiegend um eiweissartige Substanzen, die, ihrer physiologischen Rolle entsprechend, schwer löslich sind und nur unter mehr oder minder weitgehender Alteration ihrer ursprünglichen Beschaffenheit der chemischen Untersuchung zugänglich gemacht werden können. älteren Chemiker wussten mit Substanzen dieser Art nicht allzuviel anzufangen und mussten sich im allgemeinen damit begnügen, den Grad der Löslichkeit in Säuren und Alkalien und das Vorhandensein oder Fehlen der monotonen Eiweissreaktionen zu konstatieren, allenfalls einige leicht zugängliche Spaltungsprodukte aufzusuchen. Erst die grossen Fortschritte der Eiweisschemie, welche die letzten Decennien gebracht haben, lassen ein rationelles Studium derartiger Substanzen möglich erscheinen, und es ist leicht vorauszusehen, dass, wenn erst die Methoden soweit vervollkommnet sind, dass man jede Eiweisssubstanz durch Fermente, Säuren, Alkalien, durch oxydative Agentien etc. nicht nur in Bruchstücke genau bekannter Art auflösen, sondern auch die relative Menge der letzteren scharf bestimmen kann, sich das etwas eintönige Bild, welches die tierischen Gerüstsubstanzen einstweilen noch bieten, in jene bunte Fülle von Erscheinungen auflösen werde, welche die Natur in ihrer unerschöpflichen Mannigfaltigkeit dem Auge überall dort bietet, wo erst die Sehkraft eine ausreichende Schärfe erlangt hat, um Einzelheiten und Unterschiede wahrnehmen zu können.

### 1. Spongien.

a) Spongin. Die Gerüstsubstanz der Schwämme wird meist mit einem von Städeler<sup>4</sup>) eingeführten Namen als "Spongin" bezeichnet. Man darf aber diesen Namen nur als Sammelbegriff gelten lassen, da eine Identität der Gerüstsubstanzen aller Spongienarten schwerlich angenommen werden kann.

Das Spongin, d. h. die Gerüstsubstanz, welche nach Extraktion einer Spongie, z. B. eines Badeschwammes, mit Wasser, Alkohol, Aether

Eigenschaften des Spongins und verdünnter Salzsäure zurückbleibt, wird von konzentrierten Mineralsäuren langsam angegriffen. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird keine Blaufärbung beobachtet [Posselt¹]]. Beim Uebersättigen der gelben salpetersauren Lösung mit Ammoniak vermisste Krukenberg¹) das Auftreten einer roten oder braunen Färbung, während Posselt¹) nach Behandlung von Badeschwämmnn mit Salpetersäure den gelben ungelösten Rückstand auf Zusatz von Kalilauge eine schöne rote, mit Ammoniak eine goldgelbe Färbung annehmen sah. Die Millon'sche Reaktion ebenso wie diejenige von Adamkiewiez fällt angeblich negativ

aus [Krukenberg 7)].

Spongin wird von Natron- oder Kalilauge, nicht aber von Ammoniak angegriffen. Die Lösung ist mit einer Abspaltung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff verbunden und erfolgt bereits in der Kälte [Posselt¹]]. Städeler⁴) nahm an, das Schwammgewebe bestehe aus zweierlei Material: runden soliden Fasern und zarten verfilzten, Flocken, und nur die letzteren seien in Natronlauge 5⁰/₀ leicht löslich; doch konnte Krukenberg¹) einen solchen Unterschied nicht feststelien. Auch von Barytwasser wird das Spongin angegriffen; ebenso von überhitztem Wasser. In Kaliumpermanganatlösung 1⁰/₀ zerfallen die Sponginfäden der Quere nach und zerbröckeln zu einem feinen Detritus [Krukenberg¹]]. Schlossberger³) fand das Spongin als solches ganz unlöslich in Kupferoxydammoniak, während sich dasselbe, Städeler's⁴) Angaben zufolge, zum mindesten nach vorausgegangener Behandlung mit Salzsäure in diesem Reagens löst. Das Spongin ist ausgezeichnet durch seinen Gehalt an Jod (s. u.).

Analysen

Bei der Analyse des Spongins aus Badeschwämmen ergaben sich nachstehende Werte:

	PosseIt 1)	Crookewit 2)	Harnack 18)
$\mathbf{C}$	$48,74-49,11^{0}/_{0}$	47,16°/ <sub>0</sub>	48,51 °/ <sub>0</sub>
H	6,25— 6,35	6,31	6,30
N	15,90—16,40	16,15	14,79
O	28,50 28,77	•	•
$\mathbf{s}$	•	0.498%	0,73
J		1,079	1,5
p		1 0	•

Zersetzungsprodukte

Weitere Aufschlüsse über die chemische Beschaffenheit des Spongins mussten von Spaltungsversuchen erwartet werden.

Städeler<sup>4</sup>) zerkochte Badeschwämme (nach vorausgegangener Extraktion mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge) mit verdünnter Schwefelsäure. Die Zersetzungsflüssigkeit wurde mit Kalkmilch gesättigt und filtriert. Aus dem eingeengten Filtrate krystallisierte Leucin

(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> NH<sub>2</sub> und weiterhin eine Substanz, die sich, ihrem Ver-

halten und der Analyse ihres Kupfersalzes entsprechend, als Glykokoll CH<sub>2</sub> · NH<sub>4</sub>

erwies. Tyrosin vermochte Städeler nicht zu finden und COOH

er verwarf schon aus diesem Grunde die völlig unbegründete Behauptung von *Crookewit*<sup>2</sup>), das Spongin sei mit dem Fibroïn der Seide identisch.

Zalocastas <sup>10</sup>) spaltete Spongin unter Anwendung einer von Schützenberger ausgearbeiteten Methodik durch Erhitzen mit Barytwasser unter Druck. Unter den Spaltungsprodukten fanden sich Leuein, in diesem Falle angeblich auch Tyrosin, ferner erhebliche Mengen von Kohlensäure  $(3,9\,^{0}/_{0})$ , Oxaläure  $(5,54\,^{0}/_{0})$ , Essigsäure  $(3,90\,^{0}/_{0})$  und Ammoniak; ausserdem aber noch eine Reihe von Substanzen (Butalanin  $C_{5}H_{11}NO_{2}$ , Glykalanin  $C_{5}H_{12}N_{2}O_{4}$  und Leuceïnhydrat  $C_{9}H_{18}N_{2}O_{5}$ ), die Schützenberger bei analoger Verarbeitung anderer eiweissartiger Substanzen isoliert haben will, deren chemische Individualität und Reinheit jedoch neuerdings von kompetenter Seite stark bezweifelt wird \*).

Krukenberg<sup>1</sup>) bestätigte die Angaben von Städeler<sup>4</sup>) über das Vorkommen von Leucin und Glykokoll unter den Spaltungsprodukten

des Spongins.

Kürzlich untersuchten Kossel und Kutscher 19) unter Anwendung der von ihnen ausgearbeiteten Trennungsmethoden die bei der Säurespaltung des Spongins auftretenden basischen, durch Phosphorwolframsäure fällbaren Produkte (Hexonbasen). Es gelang stets, reichliche Mengen von Arginin

zu erhalten und die Identität dieser Substanzen mit den entsprechenden bei Spaltung anderer Eiweisskörper erhaltenen Produkten durch Analyse und polarimetrische Untersuchung nachzuweisen. 100 g lufttrockenes Spongin gab 5—6 g Arginin und 3—4 g Lysin. Histidin konnte einstweilen nicht aufgefunden werden.

Kossel und Kutscher<sup>19</sup>) führten ferner den Nachweis, dass die bei der Säurespaltung der meisten Eiweissköper in reichlichen Mengen COOH

auftretende Glutaminsäure C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> sich auch unter den Spaltungs-COOH

<sup>\*)</sup> Emil Fischer (Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 33, 1901, p. 405) spricht sich folgendermassen aus: "Ich glaube nicht mit meinem Urteile über die Arbeiten Schützenberger's zurückhalten zu sollen. Er hat zweifellos das Verdienst, gezeigt zu haben, dass die Zahl der aus den Proteinstoffen entstehenden Aminosäuren viel grösser ist, als man früher annahm. Aber bei aller Anerkennung der grossen Mühe, welche er der Isolierung der Produkte gewidmet hat, kann man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass die von ihm angewandte Trennungsmethode sehr unvollkommen gewesen ist.... Infolgedessen sind die meisten der von Schützenberger analysierten Präparate Gemische gewesen."

produkten des Spongins findet. Sie zersetzten Spongin durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, beseitigten die Hexonbasen mit Phosphorwolframsäure, den Ueberschuss der letzteren aus dem erhaltenen Filtrate mit Baryt und entfernten schliesslich den Barytüberschuss durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit konnte Glutaminsäure unter Anwendung des Verfahrens von Hlasiwetz und Habermann dargestellt werden. Dieses beruht auf der Eigenschaft der Glutaminsäure, sich aus ihren Lösungen beim Sättigen derselben mit gasförmiger Salzsäure in Form ihrer schön krystallisierenden salzsauren Verbindung abzuscheiden\*). Aus 100 g lufttrockenen Spongins konnte so ein Quantum von 15 g analysenreiner, salzsaurer Glutaminsäure gewonnen und diese letztere auf analytischem Wege (durch Chlorbestimmung) identifiziert werden.

Chondrosiazucker

3. Chondrosiazucker. Krukenberg <sup>7,8</sup>) behauptete, dass die Grundsubstanz gewisser Schwämme, insbesondere der zu den Gallertschwämmen zählenden Chondrosia reniformis eine durch ihren grossen Zuckergehalt ausgezeichnete Substanz, ein "Hyalogen" sei, und durch dieses Verhalten im Gegensatz zu anderen tierischen Gerüstsubstanzen stehe. Nachdem er die zu Scheiben zerschnittenen Chondrosiaknollen durch Pepsin-Salzsäure von anderen Eiweisskörpern befreit und mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether erschöpft hatte, extrahierte er dieselben mit Natronlauge (5 %), fällte die Lösung nach erfolgter Neutralisation mit Alkohol und behauptete nun, durch Zerkochen mit Schwefelsäure "reichliche Mengen eines gut krystallisierenden Zuckers erhalten zu haben, der, frisch dargestellt, mit Hefe nicht gärte, sich aber nach 12 Monate langer Aufbewahrung durch Hefe leicht in Gärung versetzen liess."

Eine vom Verfasser 16) vorgenommene Nachprüfung dieser Angaben

zeigte die Ungenauigkeit derselben.

Der Verfasser ging so vor, dass er die Chondrosiaknollen zu feinen Scheiben zerschnitt, mit Wasser auskochte, trocknete und sodann, staubfein gepulvert, mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether erschöpfte. Das so erhaltene Präparat wurde mit verdünnter Salzsäure zerkocht, die saure Zersetzungsflüssigkeit mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag auf einem Saugfilter mit verdünnter Phosphorwolframsäure gründlich ausgewaschen, das mit den Waschwässern vereinigte farblose Filtrat durch Zusatz von krystallisiertem Eieralbumin von überschüssiger Phosphorwolframsäure, durch Neutralisation von Eiweiss befreit und nach Knapp sowie nach Fehling auf seinen Zuckergehalt geprüft.

Die Berechnung ergab, dass das trockene Ausgangsmaterial nur 5,6 % Zucker abgespalten hatte. Neuere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass ausserordentlich zahlreiche tierische Eiweisssubstanzen einen ähnlich grossen oder auch höheren Eiweissgehalt aufweisen, ohne dass man darin etwas Besonderes erblicken dürfte, während sich bei wirklich zuckerreichen "Glykoproteïden", wie es Mucine und gewisse Mucoidsubstanzen sind (vergl. z. B. das Mucoid aus den Eihüllen von Cephalopoden, s. o.) ein Gehalt von mehr als 30 % Zucker im Molekül finden kann. Die Behauptung Krukenberg's, die Chondrosia enthalte ein be-

<sup>\*)</sup> Vergl. Liebig's Annalen, Bd. 169.

sonders zuckerreiches "Hyalogen", ist also um so weniger berechtigt, als quantitative Bestimmungen über den Zuckergehalt der Gerüstsubstanzen

anderer Spongien überhaupt nicht vorliegen.

Zur Isolierung des Kohlehydrates wurde die vorerwähnte, enteiweisste Flüssigkeit nach Schotten-Baumann durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoyliert. Das abgetrennte zähe Reaktionsprodukt erhärtete unter verdünntem Ammoniak zu einem schneeweissen krystallinischen Pulver, das, nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen analysiert, sich in seiner Zusammensetzung einem Glykosamintetrabenzoat annähernd entsprechend erwies (C 67,98 %), H 4,81 %, N 1,84 %.). Es handelt sich also hier, wie bei anderen Eiweisskörpern, um einen amidierten Zucker vom Typus des Glykosamins  $C_6H_{11}O_5 \cdot NH_2$ .

c) Jodospongin. Von besonderem physiologischen Interesse ist das Vorkommen erheblicher Mengen von Jod in Form organischer Ver-

bindungen in der Gerüstsubstanz gewisser Spongien.

Bereits im Jahre 1819 wurde das kurz vorher von Courtois ent- Jodgehalt deckte Jod von Fyfe in verkohlten Schwämmen nachgewiesen. Be- schwämme merkenswerterweise bediente man sich bereits viele Jahrhunderte vor Entdeckung des Jods, das bekanntlich als specifisches Heilmittel für den Kropf angesehen wird, jodhaltiger mariner Organismen zur Behandlung dieser Krankheit. Als das wichtigste Mittel dieser Art galt von altersher der Badeschwamm. Noch heutzutage führt die französische Pharmakopõe die "Spongia marina usta" und zwar schreibt sie vor, dass der Schwamm nicht verkohlt, sondern nur bei gelindem Feuer geröstet werden dürfe [E. Harnack 12)].

Der Jodgehalt verschiedener Spongiengattungen bewegt sich innerhalb ausserordentlich weiter Grenzen. Harnack 18) fand in getrockneten Badeschwämmen 1,5-1,6 % Jod. Hundshagen 11) wurde von dem Zoologen W. Marshall auf den intensiven Jodgeruch aufmerksam gemacht, den manche Hornschwämme beim Verbrennen entwickeln und fand bei genauer Untersuchung, dass gewisse tropische und subtropische Arten aus der Familie der Aplysiniden und Spongiden geradezu kolossale Mengen (8-14 %) Jod enthalten (so z. B. manche Arten von Luffaria, Euchalina, Verongia). Dagegen erwiesen sich andere Arten von Hornschwämmen aus denselben Meercsgebieten (Euspongia, Euchalina, Cholinopsis u. a.) ebenso wie auch die Aplysiniden des Mittelmeeres (A. aërophoba) als arm an Jod. Man bekommt eine richtige Vorstellung von diesen Verhältnissen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass besonders jodreiche Seepflanzen, wie es z. B. die Tange sind, im Mittel nur 0,13 % Jod enthalten\*). 1 g Horngerüst eines Schwammes kann unter Umständen die in 130 Litern Scewasser enthaltene Jodmenge in sich auf-Vosmaer<sup>9</sup>) hatte also sicherlich Unrecht, wenn er die Vermutung aussprach, das in Schwämmen gefundene Jod könne vielleicht einfach von dem sie durchtränkenden Seewasser herrühren, und der Vorschlag Hundshagen's 11), jodreiche Schwämme zum Zwecke der Jodgewinnung künstlich zu kultivieren, erscheint nicht unberechtigt. Zur

<sup>\*)</sup> Boureet <sup>38</sup>), der Angaben über die Technik genauer Jodbestimmungen macht, fand in Gryphea arcuata ("huitres portugaises") einen Jodgehalt von  $0.13\,^{9}/_{0}$ , in Mytilus edulis  $0.19\,^{9}/_{0}$ , in verschiedenen Seefischen  $0.01-0.24\,^{9}/_{0}$ .

Illustration der selektiven Thätigkeit des Schwammparenchyms kann auch eine Beobachtung dienen, derzufolge die sogenannten Schwammsteine, nämlich die in den Höhlen des Schwammes festsitzenden Konkremente, die hauptsächlich aus Calcium- und Magnesiumkarbonat be-

stehen, gar kein Jod enthalten.

Es sei hier daran erinnert, dass man bei der quantitativen Jodbestimmung in Schwämmen gewisse Vorsichtsmassregeln zu beachten hat. So ist es notwendig, durch Zerschneiden des Schwammes in sehr kleine Stücke und sehr sorgfältiges Auswaschen allen Sand u. dergl. zu entfernen. Man darf ferner nicht einfach mit Soda verbrennen, sondern muss die Jodbestimmung nach Carius ausführen, den Silberniederschlag noch einmal aufschliessen, um das Chlor und das Brom abzutrennen und das Jod schliesslich als Palladiumjodür zur Wägung zu bringen [Harnack 18]].

Jodospongin

Es frägt sich nun, in welcher Gestalt denn das Jod im Schwammparenchym auftritt. Mit Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform lässt es sich nicht extrahieren und *Hundshagen* 11) sprach sich dahin aus, es sei in Form eines jodhaltigen Albuminoids, des Jodospongins, im

Schwammgewebe enthalten.

Beim Erhitzen jodreicher Schwämme mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt Schwärzung und Entwickelung violetter Joddämpfe, die sich an den kälteren Stellen des Glases zu glänzenden Kryställchen kondensieren. Beim Zerkochen mit verdünnten Mineralsäuren kommt es zur Bildung von Leucin, Tyrosin und Glykokoll, während das Jod in Form von Jodwasserstoff und anderen eigentümlich riechenden Jodverbindungen unbekannter Art (Jodamidosäuren?) abgespalten wird. Beim Lösen in Kalilauge, Barytwasser oder Ammoniak unter Erwärmen erhält man organische Jodverbindungen. Wird eine alkalische Lösung genan neutralisiert und mit einem Ücherschuss von Silbernitrat oder einem anderen Schwermetallsalze versetzt, so fällt ein organisches jodhaltiges Salz aus [Hundshagen 11]].

Harnack <sup>18</sup>) ging zur Abspaltung eines jodhaltigen Komplexes derart vor, dass er Badeschwämme 8 Tage lang unter Schwefelsäure 38 °/<sub>0</sub> stehen liess; dabei ging der grösste Teil des Schwammes in Lösung, während eine pulverige Masse ungelöst zurückblieb; diese wurde abgetrennt, in Natronlauge gelöst, die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag wieder in Ammoniak gelöst, durch Sättigung mit Ammonsulfat wieder abgeschieden und durch

Dialyse salzfrei gemacht.

Auf das so erhaltene Präparat wandte nun Harnack die Bezeichnung "Jodospongin" an. Dasselbe bildet ein Pendant zu dem "Thyreojodin", das Baumann aus der Schilddrüse dargestellt hatte. Es empfiehlt sich also, um Missverständnisse zu vermeiden, den Namen Jodospongin nicht für den nativen jodhaltigen Eiweisskörper der Spongien, das Spongin, zu gebrauchen, sondern für den durch Säureeinwirkung daraus abgespaltenen jodreichen Komplex.

Das Jodospongin ist eine braunschwarze melaninähnliche Masse; dieselbe ist unlöslich in Wasser, nicht ganz unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Die alkalische Lösung wird durch Neutralisieren, sowie auch durch Sättigung mit Ammonsulfat gefällt. Die Substanz giebt weder die Biuretreaktion noch die Reaktionen von Molisch und

Adamkiewicz. Der Vergleich der analytischen Zusammensetzung des Jodospongins mit derjenigen des nativen Spongins ergiebt:

Jodospongin		Spongin
C H	45,01°/ <sub>0</sub> 5,95	48,51 °/° 6,30
N S	9,62 6,29 (4,70)	14,79 0,73
J O	8,20 24,93	1,50
	100,00 %	

Das Jodospongin ist also ausserordentlich jodreich. Das Jod darin ist sehr fest gebunden; es wird durch Kochen, ja sogar durch Schmelzen mit Alkalien, nicht abgespalten, wohl aber beim andauernden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. "Am raschesten", sagt Harnack, "läset sich das Jod sichtbar machen, wenn man die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und das Gläschen mit feuchtein Kleisterpapier bedeckt, in dessen Mitte man einen Tropfen rauchender Salpetersäure gebracht hat. Der Flecken färbt sich sofort schwarzblau, das Jod wird dabei als Jodwasserstoff frei."

Sehr auffallend ist der hohe Schwefelgehalt des Jodospongins; dieses ähnelt in dieser Hinsicht den schwefelreichsten Melaninen (Berdez u. Nencki, Mörner). Harnack meinte, vielleicht sei bei der langdauernden Einwirkung der Schwefelsäure Schwefel in Form einer HSO3-Gruppe aufgenommen worden. Aber auch bei Darstellung von Jodospongin unter Ausschluss von Schwefelsäure und mit Hilfe von Salzsäure wurde ein Schwefelgehalt von 4,7 % gefunden. Da der Stickstoffgehalt des Jodospongins von demjenigen des Spongins übertroffen wird, schliesst *Harnack*, bei der Bildung des ersteren müssten stickstoffreiche, schwefellreie Gruppen übrig bleiben; das Jod werde nur von den schwefelhaltigen Gruppen der organischen Substanz des Schwammes aufgenommen.

 $\it Harnack$  berechnete für sein Jodospongin die Formel  $m C_{56}H_{87}JN_{10}S_2O_{20}$ und verglich ein Multiplum derselben mit der Zusammensetzung von künstlichem Jodalbumin, das F. Hofmeister\*) durch Jodierung von krystallisiertem Eieralbumin dargestellt hatte:

 $\begin{array}{lll} \textit{Hofmeister's Jodalbumin:} & C_{227}H_{370}J_{4}N_{58}S_{2}O_{75} \\ \textit{Harnack's Jodospongin:} & C_{224}H_{348}J_{4}N_{40}S_{8}O_{80}. \end{array}$ 

Es besteht in der That eine unverkennbare Uebereinstimmung der beiden Präparate. Das Jodospongin ist aber etwas stickstoffärmer und unvergleichlich schwefelreicher.

Ein dem Jodospongin verwandtes Produkt hat in jüngster Zeit Spongo-M. Rosenfeld 14) unter Schmiedeberg's Leitung dargestellt, indem er melanoidin mit heissem Wasser, Kalilauge und Salzsäure gereinigte Badeschwämme 8-10 Stunden lang mit Salzsäure 12 % zerkochte. Braune Flocken einer melanoidinartigen Substanz (Spongomelanoidin) blieben ungelöst; dieselben wurden abfiltriert, durch Lösen in Alkali und Fällen mit Saure gereinigt. Die Analyse (C 50,62 %, H 6,53 %, N 12,3 %,

<sup>\*)</sup> F. Hofmeister, Untersuchungen über Proteinstoffe. I. Ueber jodiertes Eieralbumin. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 24, 1898, p. 171.

J 4,86 %, S 0,98 % ergab, dass das Präparat sehr jodreich, jedoch nicht auffallend schwefelreich war.

Ueberblickt man die bisher ermittelten Thatsachen, so gelangt man zu dem Ergebnisse, dass in der Gerüstsubstanz gewisser Spongien ein jodhaltiger Eiweisskörper vorkommt. Ob dieses Albuminoid die Gerüstsubstanz im wesentlichen aufbaut, oder ob es sich um ein Gemenge mehrerer teils jodhaltiger und teils jodfreier Eiweissstoffe handelt, ist den vorliegenden Angaben nicht zu entnehmeu. Durch Säurespaltung des jodhaltigen Eiweisskörpers erhält man ein jodreiches Melanin. Man ist, wie bei anderer Gelegenheit (vergl. Pigmentsekretion der Sepien) ausgeführt wurde, berechtigt, die bei der Eiweissspaltung auftretenden melaninartigen Produkte zu den aromatischen Komplexen des Eiweissmoleküls in Beziehung zu bringen. Die Vermutung, dass das Jod im Jodospongin in einer aromatischen Gruppe lokalisiert sei, erscheint wohl um so glaubhafter, als ja ringförmige Kerne durch die Leichtigkeit, mit der sie Halogene in sich aufnehmen, gegenüber den gesättigten Verbindungen der Fettreihe ausgezeichnet sind. Die jodierten Eiweisskörper scheinen den nitrierten Proteinsubstanzen analog zu sein, insofern man auch bei diesen letzteren, wie der Verfasscr\*) nachweisen konnte, bei Säurespaltung die Nitrogruppe an einen melaninartigen Komplex gebunden findet. Jedenfalls bedarf aber das Jodospongin dringend weiterer Untersuchungen, und dies um so mehr, als solche, verbunden mit Spaltungsversuchen künstlichen Jodalbumins, zu wichtigen Aufschlüssen über die Natur der aromatischen und vielleicht auch der schwefelhaltigen Kerne im Eiweissmolekül führen könnten.

## 2. Korallen.

a) Unter den Korallen eignen sich die Gorgoniden wegen ihres hornigen Achsenskelettes besonders für chemische Untersuchungen, während bei solchen Arten, wo das Achsenskelett durch Einlagerung grosser Kalkmassen gefestigt ist, die organische Grundsubstanz ihrer Menge nach gegenüber der Masse anorganischer Substanz ganz zurücktritt.

Jodgehalt

Valenciennes <sup>28</sup>) hat für die Grundsubstanz der Korallen die Bezeichnung "Corneïn" eingeführt. Schlossberger <sup>25</sup>) wies auf den Jodgehalt derselben hin; bemerkenswerterweise wurden Korallen, ebenso wie Schwämme, von den Aerzten früherer Jahrhunderte als Kropfmittel empfohlen, insbesondere die geröstete Korkkoralle, Alcyonium digitatum [Harnack <sup>31</sup>)]. Nach Drechsel <sup>32</sup>) enthält das Achsenskelett von Gorgonia Cavollinii sehr grosse Jodmengen (7,8 %), während Mendel <sup>34</sup>) drei westindische Korallenarten (Gorgonia flabellum, Gorgonia acerosa und Plexaura flexuosa) relativ jodarm fand (0,28—1,70 %).

Spaltungsprodukte des Corneïns Zur Darstellung von Cornein verfuhr Krukenberg<sup>26-29</sup> 1) derart, dass er Achsenskelette von Ripidogorgia flabellum, Gorgonia verrucosa und Antipathes mit verdünnter Salzsäure entkalkte, dann der Reihe nach der Einwirkung von Alkohol, Aether, Pepsin, Trypsin und Natronlauge (10-20%) unterwarf und schliesslich mit Wasser auswusch.

<sup>\*)</sup> O. von Fürth, Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Eiweissstoffe-Habilitationsschrift, Strassburg 1899.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ging das Cornein vollkommen in Lösung. Beim Stehen der Zersetzungsflüssigkeit setzten sich perlmutterartig glänzende, aus dachziegelförmig geschichteten Kryställchen bestehende Flitter einer nicht näher untersuchten Substanz ab, die Krukenberg als "Cornikrystallin" bezeichnete. Daneben fand sich Leucin und vielleicht auch Glykokoll (rhombische Krystalle, die sich nach Fällung mit basisch essigsaurem Blei aus dem von Blei befreiten Filtrate abschieden), jedoch angeblich kein Tyrosin und keine reduzierende Zuckerart. Bei der Kalischmelze lieferte das Cornein Indol\*). Bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge löste sich dus Cornein; ebenso beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 1600-2000, wobei albumosenartige Produkte auftraten. Beim Kochen mit Millon'schem Reagens erfolgte Rötung.

b) Drechsel<sup>32</sup>) untersuchte die Spaltungsprodukte des Achsen-skelettes von Gorgonia Cavollinii, einer schön roten Weichkoralle, die in Gestalt kleiner zierlicher Bäumchen auf dem Gesteine des Meeresbodens wurzelt. Auf dem hornartig zähen, biegsamen Achsen-

skelette sitzt die weiche rote Polypenmasse auf.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen die Gorgoniastengel in Lösung; aus der eingeengten Zersetzungsflüssigkeit scheiden sich beim Stehen Kryställchen von tannenbaumartiger Gestalt ab, die auf Wasserzusatz verschwinden. Anscheinend sind dieses die "Cornikrystalle" Krukenberg's. Es ist also nicht einmal festgestellt worden, ob dieselben organischer Natur sind.

Beim Kochen der Gorgoniastämmehen mit Salzsäure (konz. HCl mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) entwickelten sich violette Joddampfe in so reichlichen Mengen, dass sich das Jod im Rückflusskühler zu schwarzen Krystallen kondensierte. Als nach 70stündigem Kochen die Jodentwickelung aufgehört hatte, wurde die Zersetzungsflüssigkeit mit Zinnchlorür gefällt und das durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Filtrat heiss mit Phosphorwolframsäure versetzt, um die

basischen Spaltungsprodukte abzuscheiden.

Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde mit heissem Barytwasser bei Gegenwart von Ammoniak zersetzt, und die erhaltene Flüssigkeit durch Kohlensäure von Baryt, durch Eindampfen von Ammoniak befreit. Durch Silbernitrat bezw. Platinchlorid unter Zusatz von Alkohol und Aether wurde daraus "Lysatinsilherdoppelnitrat" und Lysinplatinchlorid erhalten. Nun ist aber das von Drechsel zuerst bei der Spaltung des Caseins aufgefundene Lysatinin später von Hedin als ein Gemenge \*) von Lysin und Arginin bezeichnet worden, welches letztere bereits früher von E. Schulze aus Lupinenkeimlingen gewonnen worden war. Man hätte demzufolge das Arginin und das Lysin (s. o.) als basische Spaltungsprodukte des Corneïns anzusehen.

Aus der ursprünglichen salzsauren, mit Phosphorwolframsäure gefällten Zersetzungsflüssigkeit erhielt Drechsel Krystalle von Leucin

und Tyrosin.

<sup>\*)</sup> Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abtlg., p. 4 heisst es: "Die Antipathesachse gab beim Schmelzen mit Kali kein Indol." — Dagegen Krukenberg's Vorträge p. 210: "Das Cornein entwickelte mit Kali geschmolzen reichliche Mengen Indol".

\*\*) Vergl. jedoch die Abhandlung Siefried's "Zur Frage der Existenz des Lysatinins. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 35, Heft 2, 1902.

Jodgorgosäure Es ergab sich nunmehr die Frage, in welcher Form das Jod im Achsenskelette der Gorgonien gebunden sei. Da es sich gezeigt hatte, dass das Jod bei der Einwirkung kochender Säuren aus seiner organischen Bindung abgespalten wurde, zerkochte *Drechsel* die Gorgoniaachsen mit konzentriertem Barytwasser. Das erhaltene Filtrat wurde durch Kohlensäure von Baryt befreit und sodann mit Silbernitrat gefällt. Der dunkelgefärbte Niederschlag wurde abgetrennt, in kalter Salpetersäure gelöst, wobei etwas Jodsilber und Schwefelsilber zurückblieb, und die Lösung mit Ammoniak neutralisiert. Die organische Silberverbindung schied sich nunmehr in Form eines hellgrauen, flockigen Niederschlages ab. Dieser wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und mit Salzsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses zerlegt. Aus dem von Chlorsilber befreiten Filtrate schied sich nach Zusatz von Alkohol und Aether beim Stehen in der Kälte eine weisse krystallinische Masse ab, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden konnte.

Die so in einer Ausbeute von 0,34 g aus 50 g Gorgoniaachsen erhaltene jodhaltige Substanz von saurem Charakter, für die *Drechsel* die Bezeichnung Jodgorgosäure vorschlug, bildet kleine tafel- und wetzteinähnliche Kryställchen, ähnlich der Harnsäure. Sie ist schwer löslich in Wasser und Essigsäure, sehr leicht löslich in Kalilauge und wird aus alkalischer Lösung durch Neutralisation gefällt. Sie löst sich leicht in Salzsäure; beim Eindunsten krystallisiert ein Chlorhydrat in schönen tyrosinartigen Nadelbüscheln aus; bereits durch Wasserzusatz wird das Chlorhydrat wieder zerlegt, um sich in Kryställchen der freien Säure umzuwandeln. Beim Kochen der Jodgorgosäure mit Salzsäure wird kein freies Jod abgespalten; sie verhält sich also in dieser Hinsicht abweichend vom Rohprodukt.

Eine leider unvollständige Analyse ergab die Werte C 20,99%, H 4,04%, J 52,46%. *Drechsel* berechnete daraus die Formel C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NJO<sub>2</sub> und sprach die Jodgorgosäure als eine Amidojodbuttersäure an.

$$\begin{array}{ccc} \operatorname{CH_8} & & & & \\ | & & | & & \\ \operatorname{CH_2} & & \to & \operatorname{C_3H_5} & & \\ | & & & | & \operatorname{NH_2} & \\ \operatorname{CH_2} & & & \operatorname{COOH} & \\ | & & & & \\ \operatorname{COOH} & & & & \\ \operatorname{Butters\"{a}ure} & & \operatorname{Jodamidobutters\"{a}ure} \end{array}$$

Leider wurde dieser ausgezeichnete Forscher kurze Zeit nach Veröffentlichung der vorgenannten Untersuchungen (1897) durch einen frühen Tod der Wissenschaft entrissen, und so geschah es denn, dass die einschlägigen Arbeiten ins Stocken kamen. Eine Wiederaufnahme derselben wäre um so erwünschter, als die vorhandenen spärlichen Daten zu einer Konstitutionsbestimmung der Jodgorgosäure keineswegs ausreichen und als die vorliegende Frage nicht nur für die vergleichende Physiologie, sondern auch für die Eiweisschemie wichtig erscheint.

c) So viel über die Spaltungsprodukte des Corneïns. Es erübrigt noch, die hinsichtlich der prozentischen Zusammensetzung des Corneïns ermittelten Daten anzuführen:

	Frémy 24	) Krukenb	erg <sup>28</sup> )		Drechsel 82)	Analysen des
	Gorgonia	Rhipidogorgia flabellum	Gorgonia verrucosa	Antipathes	Gorg. Cavollinii	Corneins
C	49,4	48,92—48,96	48,86—49,18	48,86	49,4	
H	6,3	5,68— 5,93	5,80 5,83	6,26	6,8	
N	16,8	17,6	16,76	16,60	17,2	
J		·	,		7,8	
Cl					2,2	

Die Angabe Krukenberg's 29), das Corneïn gleiche in hohem Grade dem Conchiolin, derart, dass die Uebereinstimmung in vielen Punkten eine überraschende sei, ist eine der zahlreichen unmotivierten Behauptungen, die das Studium der Schriften dieses Autors so zeitraubend gestalten, indem sie dem gewissenhaften Leser die meist ganz vergebliche Mühe auferlegen, dem thatsächlichen Untergrunde derselben nachzuforschen.

Während das Achsenskelett von Gorgonia vermöge eines speci- Leibes-Mengen im Seewasser vorhanden ist, in grossen Quantitäten in sich aufzuspeichern vermag, enthalten die das Gerüst produzierenden Polypen selbst merkwürdigerweise nur Spuren von Jod. Levene 32), der unter Drechsel's Leitung die Leibeschotzen die Del Polypen selbst merkwürdigerweise nur Spuren von Jod. fischen Selektionsvermögens das Jod, welches nur in äusserst geringen Drechsel's Leitung die Leibessubstanz dieser Polypen untersuchte, fand, dass dieselbe, nach Erschöpfung mit Alkohol und Salzsäure, die gewöhnlichen Reaktionen echter Eiweisskörper giebt (die Reaktionen von Millon, Adamkiewicz, Liebermann, Biuret- und Xanthoproteinreaktion etc.) und bei der Säurespaltung von basischen Produkten Lysatin (also vielleicht richtiger: Arginin) und Lysin liefert.

Die auf die Abspaltbarkeit von Zucker gegründete Behauptung Brown's 30), die Grundsubstanz des sogen. Korkpolypen (Alcyonium digitatum) bestehe aus einem "Hyalogen", ist nicht ausreichend motiviert.

3.

Anschliessend noch eine Bemerkung hinsichtlich der Gerüstsubstanzen anderer Cölenteraten.

Die durchsichtige Gallertscheibe der Medusen ist durch ihren Gallertscheibe der ausserordentlich hohen Wassergehalt ausgezeichnet. Die Angabe von Medusen Möbius 18), Aurelia aurita enthalte 99,82 0/0 Wasser, dürfte allerdings auf einem Irrtum beruhen. Krukenberg 19) fand bei Aurelia 4,2—4,6, bei Chrysaora 3,7-4,25 % Trockensubstanz. Es wäre also immerhin die Verarbeitung eines grösseren Quantums von Tieren nötig, um ausreichendes Material für eine genaue Untersuchung der Gerüstsubstanz zu beschaffen; doch würde es angesichts der ungeheueren Menge, in der Quallen stellenweise auftreten, sicherlich nicht schwer fallen, diese Aufgabe zu lösen. Bisher scheint sich aber noch niemand derselben unterzogen zu haben. So ist man denn vorderhand auf einige Notizen Krukenberg's angewiesen.

M. Schultze 17) beobachtete, dass, wenn eine Meduse in kochendes Wasser geworfen wird, sich nur die Epithelzellen und Muskelfasern trüben, während die Gallertscheibe unverändert durchsichtig bleibt und auch bei mehrstündigem Kochen keinen Leim liefert. Krukenberg 20) fand in der Auskochung von Quallen weder Leim noch Mucin, sondern

nur eine geringe Menge eines durch Tannin, nicht aber durch Quecksilberchlorid fällbaren Eiweisskörpers, während der grösste Teil des geschrumpften und undurchsichtig gewordenen Gewebes auch nach mehrtägigem Kochen ungelöst blieb. Die Grundsubstanz enthält weder Collagen, noch keratinähnliche Substanzen, sondern besteht aus einem durch Pepsin und Trypsin leicht verdaulichen Eiweisskörper, der die Millon'sche und Xanthoproteinreaktion giebt und bei der Kalischmelze Indol liefert, also jedenfalls aromatische Komplexe enthält. Beim Zerkochen mit verdünnter Schwefelsäure fand sich auch in der That Tyrosin neben Leucin, ausserdem eine Substanz, die Kupferoxyd mit blauer Farbe löste (Glykokoll?).

Sec. anemonen

Schliesslich sei erwähnt, dass Krukenberg die scheidenförmigen Hüllen einer Seeanemone (Cerianthus membranaceus) untersuchte. Dieselben erwiesen sich löslich in Natronlauge, schwefelhaltig, gaben die Millon'sche Reaktion und lieferten bei der Kalischmelze Indol, beim Zerkochen mit Säure Leucin, Tyrosin und eine reduzierende Substanz.

## Litteratur.

## A. Spongien.

- 1) L. Posselt, Ueber die Zusammensetzung der Badeschwämme. Liebig's Annalen, 45, 1843, p. 192-198.
- 2) J. H. Crookewit, Ueber die Zusammensetzung des Badeschwammes. Liebig's Annalen, 48, 1843, p. 43-56.
- 3) J. Schlossberger, Ueber Fibroin und die Substanz des Badeschwammes. Ibid., 108, 1858, p. 62-64.
- 4) J. Städeler, Untersuchungen über das Fibroin, Spongin, Chitin etc. Ibid., 111, 1859, p. 16-21.
- 5) W. J. Sollas. On the changes produced in the silicous skeleton of certain Sponges by the action of caustic potash. Annals of Nat. Hist. (4), 20, 1877, p. 285-299.
- 6) Krukenberg, Vorträge, 1886, p. 204-206.
- 7) Fortgesetzte Untersuchungen über Skeletine. Zeitschr. f. Biologie, 22, 1886, p. 241 **– 260**.
- · 8) Weitere Mitteilungen über die Hyalogene. Ibid., 22, 1886, p. 261-271.
- 9) Vosmaer, Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 2, 1. Teil, 1887, p. 435.
- 10) Zalocastas, Recherches sur la constitution de la Spongine. Compt. rend., 107, 1888, p. 252-254.
- 11) F. Hundshagen, Üeber jodhaltige Spongien und Jodospongin. Zeitschr. f. angewandte
- Chemie, 1895, p. 473-477.

  12) E. Harnack, Ueber jodhaltige Organismen und deren arzneiliche Verwendung. Münch. mediz. Wochenschrift, 43, 1896, p. 196-199.
- 13) Ueber Jodospongin, die jodhaltige, eiweissartige Substanz aus dem Badeschwamme. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 24, 1898, p. 412-424.
- 14) M. Rosenfeld, Ueber das Verhalten des Melanoidins und des jodhaltigen Spongomelanoidins im tierischen Organismus. Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmak., 45, 1900,
- p. 51-55. 15) A. Kossel u. Kutscher, Beiträge zur Kenntnis der Eiweisskörper. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 31, 1900, p. 208, 214.
- 16) O. v. Fürth, Ueber Glykoproteide niederer Tiere. Hofmeister's Beiträge zur chem. Physiologie u. Pathologie, Bd. 1, Heft 5 u. 6, 1901.

### B. Medusen.

- 17) M. Schultze, Ueber den Bau der Gallertscheibe der Medusen. Müller's Archiv, 1856. p. 311-320.
- 18) K. Möbius, Medusen werden durch Frost zerstört. Zool. Anzeiger, 1880, p. 68.
- 19) Krukenberg, Ueber den Wassergehalt der Medusen. Ibid., 1880, No. 58. 20) Das organische Substrat des Medusenkörpers. Vergleichende Studien, 2. Reibe, 1. Abt., 1882, p. 23-34. Vergl. auch ibid., p. 54-56.

21) Krukenberg, Vorträge, 1886, p. 231.

22) - Wasseraustritt aus der Gallertscheibe der Medusen. Vergleichende Studien, 1. Reihe, 4. Abt., p. 1-58.

### C. Korallen.

- 23) Valenciennes, Extrait d'une monographie de la famille des Gorgonides de la Classe des Polypes. Compt. rend., 41, 1855, p. 11.
- 24) E. Fremy, Recherches chimiques sur les Os. Ann. de chemie et de physique (3), 43, 1855, p. 97.
- 25) J. Schlossberger, Ueber Fibroin und die Substanz des Badeschwammes. Liebig's Annalen, 108, 1858, p. 64. 26) Krukenberg, Corneïn. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 2—16. 27) — Ueber das Corneïn. Ber. d. deutschen chem. Ges., 17, 1884, p. 1843—1846.

- 28) Vorträge, 1886, p. 209-211.
- 29) Fortgesetzte Untersuchungen über Skeletine. Zeitschr. f. Biologie, 22, 1886, p. 251
- 30) W. L. Brown, Note on the chemical Constitution of the Mesogloea of Alcyonium digitatum. Quarterly Journ. Micr. Science, 37, 1895, p. 389-393.
- 31) E. Harnack, Ueber jodhaltige Organismen und deren arzneiliche Anwendung. Münch. med. Wochenschrift, 43, 1896, p. 198.
   32) E. Drechsel, Beiträge zur Chemie einiger Seetiere. I. Ueber das Achsenskelett von
- Gorgonia Cavollini. Ueber das Jod im Gorgonin. Die Leibessubstanz der Gorgonia. Zeitschr. f. Biologie, 33, 1896, p. 90-107.
- 33) Boureet, Recherche et dosage colorimetrique de petites quantités de Jode dans les matières organiques. Compt. rend., 128, 1899, p. 1120-1122.
- 34) Mendel, On the occurrence of Jodine in corals. Americ. Journ. of Physiology, IV, 5, p. 243 (cit. nach Physiol. Centralbl., 14, 1900, p. 531).

# II. Gerüstsubstanzen der Echinodermen und Würmer.

#### A. Echinodermen.

# Die Haut der Holothurien und ihre postmortale Verschleimung.

a) Semper<sup>2</sup>) machte auf seinen Reisen im Archipel der Philippinen, deren wissenschaftliche Ergebnisse er in seinem berühmten Holothurienwerke niedergelegt hat, die sehr merkwürdige Entdeckung, dass die Haut gewisser Seewalzen sich mit grösster Leichtigkeit an der Luft in einen formlosen Schleim verwandelt. Man beobachtet dies namentlich bei Stichopus-Arten, welche überdies die Eigentümlichkeit besitzen, sich, wenn sie gereizt werden, unter heftigen Bewegungen aus ihrer Haut herauszuschälen; diese zerfällt dabei in grössere und kleinere Stücke, während der Muskelschlauch ganz unverschrt bleibt. Colochirus quadrangularis beobachtete Semper eine ähnliche Zerfliesslichkeit der Haut, bei Dendrochiroten dagegen nur in sehr Wirkung geringem Masse und bei Synaptiden gar nicht. "Man kann diesen mecnan-Auflösungsprozess", sagt Semper, "noch beschleunigen und lokal momentan hervorrufen, wenn man ein solches abgeschnittenes Stück Cutis mit der Spitze der Nadel berührt. Dann tritt jedesmal in nächster Nähe der berührenden Spitze die Auflösung augenblicklich ein, und indem man so die Oberfläche eines zollgrossen Stückes rasch hintereinander an möglichst vielen Punkten mit der Nadel ritzt, gelingt es,

dies Stück viel rascher zum Zerfliessen zu bringen, als wenn man es einfach der Einwirkung der Luft überlassen hätte."

Krukenberg4) vermochte diese Beeinflussung des Erweichungsprozesses durch mechanische Reize nicht zu bestätigen. dürfte die Angabe Lindemann's 5), die Verschleimung der Stichopushaut werde durch Zerschneiden derselben in kleine Stücke beschleunigt und wenn man die Haut auf einem Reibeisen verreibe, erhalte man sofort einen fadenziehenden Schleim, um so mehr im Sinne einer Wirkung mechanischer Reize gedeutet werden, als sich der Vorgang als unabhängig vom Luftzutritt erwies.

Krukenberg 1) beobachtete die postmortale Verflüssigung in eklatantester Weise bei Holothuria Poli; bei Holothuria tubulosa erfolgt sie langsamer, bei Cucumaria Planci und Thyone fusus über-

haupt nicht.

Lindemann 5) bewahrte Stückchen ausgeschnittener Holothurienhaut in einer feuchten Kammer auf und sah die Erweichung bei Stichopus regalis nach 1/2 Stunde, bei Holothuria Poli nach 5 Stunden, bei Holothuria tubulosa nach 24 Stunden erfolgen.

Der letztgenannte Autor sah bei allen Arten, deren Haut post mortem erweicht, die Verschleimung auch am lebenden Tiere an jeder lädierten Hautstelle auftreten.

Wirkung

Was die Beeinflussung des Erweichungsprozesses durch chemische Agentien Agentien betrifft, ist zu bemerken, dass Berührung der Haut mit destilliertem Wasser oder mit schwacher Sodalösung (0,2%) keine Verschleimung hervorruft. Verdünnte Säuren verursachen Schrumpfung. Dagegen bringen mässig konzentrierte Lösungen von Alkalien und Neutralsalzen (z. B. Natriumkarbonat 5 %, Kaliumhydroxyd 1%, Natriumchlorid 5 %, Natriumsulfat 5 %. Magnesiumsulfat 5 %, Natrium fluorid 1 % die Haut alsbald zum quellen und verwandeln sie schnell in einen dickflüssigen Schleim. In gesättigter Natriumsulfatlösung bleibt die Quellung allerdings aus, jedoch nicht die Verschleimung [Krukenberg 4), Lindemann 5)]. Auch der Verfasser konnte sich davon überzeugen, dass die Schutzdecken von Stichopus sich beim Aufbewahren in gesättigten Neutralsalzlösungen allmählich in einen formlosen Schleim umwandelten. Neutralsalzlösungen bringen auch die Haut solcher Holothurienarten zur Eweichung, die beim Liegen an der Luft nicht verschleimen.

Ursache mung

b) Es ergiebt sich nunmehr die Frage, welches denn die Ursache verschlei. dieser auffälligen Erscheinungen sei. Die nächstliegende Annahme wäre sicherlich die, dass es sich um einen enzymatischen Vorgang handle, und zwar um eine fermentative Autolyse. Die Argumentation Krukenberg's, der sich bemühte, aus Holothurienhäuten mit Hülfe von schwachen Säuren, Alkalien, Glycerin und Wasser fibrinverdauende Fermente zu extrahieren und aus der Vergeblichkeit seiner Versuche auf die Abwesenheit von Fermenten schloss, wäre sicherlich nicht beweisend. Denn einerseits weiss man ja zur Genüge, mit welchen Schwierigkeiten die Isolierung autolytischer Fermente verbunden ist, und andererseits könnte ja ein Ferment dem Fibrin gegenüber versagen und doch die Eiweisskörper der Holothurienhaut verdauen. Wohl aber spricht die Angabe *Lindemann*'s 5), dass auch abgekochte Holothurienhaut in Natriumchloridlösung (5 %) gebracht, der Verschleimung anheimfällt, gegen eine Fermentwirkung im Sinne der landläufigen Definition einer solchen.

Nach Lindemann 5) besteht das Gewebe der Holothurienhaut aus einem Netzwerke von Fasern und einer hyalinen Grundsubstanz. Seine Analysen ergaben, dass jene Holothurienarten, deren Haut am leichtesten verschleimt, den grössten Wassergehalt in derselben aufweisen. Er beobachtete ferner, dass man zwar aus frischer Stichopushaut viel Wasser auspressen kann, nicht aber aus verschleimter, und gelangte schliesslich zu der Vermutung, das Wesen der Verschleimung bestehe in einem Quellungsvorgange, (infolge einer Veränderung der Wasserverteilung zwischen den morphologischen Gewebselementen).

Das Wesen dieser merkwürdigen regressiven Metamorphose ist also völlig unaufgeklärt und harrt einer genaueren physiologischen Unter-Eine solche dürfte wohl nicht allzulange auf sich warten lassen; gehören ja doch die Holothurien zu den am bequemsten zugänglichen Versuchsobjekten der vergleichenden Physiologie. Falls es sich hier wirklich um einen Quellungsvorgang handeln sollte, wäre von einer Anwendung exakter physikalisch-chemischer Arbeitsmethoden

sicherlich ein wesentlicher Fortschritt in dieser Frage zu erwarten.

c) Chemische Zusammensetzung der Holothurienhaut. Chemische Eine chemische Untersuchung der Holothurienhaut wurde auf Scin-Zusammenper's 2) Veranlassung von Hilger versucht. Dieser zerkochte Holothurienhäute tagelang unter vermehrtem Drucke mit Wasser und erhielt so eine durch Essigsäure, Alkohol, Mineralsäuren, Alaun und manche Schwermetallsalze, nicht aber durch Sublimat fällbare, schwefelhaltige Tannin gab angeblich keinen Niederschlag; diese anscheinend irrtumliche Beobachtung\*) scheint Hilger zu der Annahme verführt zu haben, dass "Albuminate" hier vollständig fehlen und dass die bei ausreichender Konzentration gelatinierende Lösung nur "Chondrin" (Knorpelleim) enthalte. Die Lösung wurde nun mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag in essigsaurem Natron teilweise in Lösung gebracht, die filtrierte Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol gefällt und das vermeintliche Chondrin schliesslich mit Alkohol und Wasser gut ausgewaschen.

Die Analyse desselben (C 49,16-50,36, H 6,46-7,09, N 14,62 bis 15,51) bestärkte Hilger in seiner Meinung, die Grundsubstanz der Schutzdecken von Holothurien sei mit derjenigen des Säugetier-

knorpels identisch.

Krukenberg 4) fand, dass wässerige Abkochungen von Holothurienhäuten kein Mucin enthalten und die gewöhnlichen Eiweissreaktionen geben. Beim Zerkochen von Stichopushaut mit verdünnter Schwefelsaure erhielt er viel Leucin, kein Tyrosin, ferner eine Substanz die Kupferoxyd mit blauer Farbe löste (Glykokoll?). "Beim Eindampfen des Auszuges," sagt der Autor, "schieden sich neben Leucin hexagonal begrenzte Krystalle aus, deren Natur mir unbekannt ist." Offenbar hat cs sich um Cystin gehandelt, ein, wie man nunmehr weiss, häufig auftretendes Spaltungsprodukt schwefelhaltiger Eiweisssubstanzen. Die Grundsubstanz der Holothurienhaut wird von Trypsin verdaut, während

Nach Krukenberg 4) werden Abkochungen aus Holothurinhäuten von Tannin gefällt.

sie angeblich von "kräftigst wirksamen" Pepsinlösungen nicht angegriffen wird. Krukenberg, der ja um neue Namen nie verlegen war, nannte die Substanz demzufolge "Tryptocollagen" und bezeichnete sie ohne weiteres als identisch mit der Grundsubstanz des Cephalopodenknorpels, die sich gegen verdauende Fermente ähnlich verhalten soll. Wie wenig Grund man hat, dergleichen Krukenberg'sche Thesen, auch wenn sie mit noch soviel Bestimmtheit vorgebracht werden, allzu wörtlich zu nehmen, geht aus dem Umstande hervor, dass Lindemann<sup>5</sup>) gerade die Pepsinverdauung zur Darstellung einer gepaarten Schwefelsäure aus Holothurienhaut benutzte.

Lindemann <sup>5</sup>) zerrieb Stichopushaut mit Natriumchloridlösung (5%) und erhielt durch Centrifugieren eine zähe alkalische Flüssigkeit, die beim Kochen nicht gerann und sich durch Alkohol, sowie auch durch Essigsäure fällbar erwies. Der so erhaltene Niederschlag war schwefel- und phosphorhaltig, lieferte beim Kochen mit Salzsäure eine reduzierende Substanz; die Zersetzungsflüssigkeit gab einen Niederschlag mit Baryumchlorid.

Chondroitinschwefel-

Lindemann<sup>5</sup>) zog aus diesem Verhalten den Schluss, es liege eine gepaarte Schwefelsäure und zwar eine Chondroitinschwefelsäure vor. Zur Darstellung derselben ging er nun weiterhin so vor, dass er zerriebene Stichopushaut mit Pepsin verdaute und die filtrierte Verdauungsflüssigkeit mit Alkoholäther fällte. Der weisse Niederschlag wurde in schwacher Kalilauge gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. Er erhielt so ein in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung keine Millon'sche Probe, wohl aber noch die Biuretprobe und die Xanthoproteïnreaktion gab, Fchling'sche Lösung erst nach vorhergehendem Kochen mit Salzsäure reduzierte und angeblich mit Baryumchlorid direkt keine Fällung gab, wohl aber nach Kochen mit Salzsäure". "Letztere Eigenschaft", fügt aber Lindemann hinzu, "bekommt die Lösung auch durch blosse Zugabe einer Mineralsäure; in dieser Hinsicht ist sie also von der Chondroitinschwefelsäure des Knorpels etwas verschieden".

Diese Angabe ist um so auffallender, als man ein solches Verhalten bei anderen gepaarten Schwefelsäuren nicht zu beobachten gewohnt ist. Es ist auch zu bedenken, dass eine gepaarte Schwefelsäure, die so lockere Bindungen enthält, dass sie auf Zusatz einer Mineralsäure ohne weiteres in ihre Komponenten zerfällt, mit Hülfe von Baryumchlorid ohne besondere Vorsichtsmassregeln neben beigemengten anorganischen Sulfaten schwerlich erkannt werden dürfte, da man ja doch zum Nachweise der letzteren die Lösung wohl mit einer Mineralsäure versetzen wird. Allerdings sagt Lindemann, sein Präparat habe mit Baryumchlorid direkt überhaupt keinen Niederschlag gegeben.

Den Angaben Lindemann's lässt sich nur so viel entnehmen, dass eine Substanz vorliegt, die bei der Säurespaltung eine reduzierende Verbindung liefert, während gleichzeitig Schwefelsäure zum Vorschein kommt. Der Schluss, dass es sich um eine Chondroitinschwefelsäure, d. h. um ein Analogon des von Schmiedeberg aus Säugetierknorpeln gewonnenen wohlcharakterisierten Körpers handle, ist einstweilen um so weniger motiviert, als keine Analysen der gepaarten Säure der Helethwischeut ausgefährt werden eind

der Holothurienhaut ausgeführt worden sind.

Die Frage bedarf also einer weiteren Bearbeitung. Bei einer solchen wäre der Umstand wohl zu beachten, dass das Meerwasser relativ grosse Mengen von anorganischen Sulfaten enthält, und dass es, wie der Verfasser sich überzeugt hat, unmöglich ist, dieselben durch einfaches Auswaschen aus den gequollenen und verschleimten Hautstücken vollkommen zu entfernen, ohne die letzteren vorher getrocknet und staubfein gepulvert zu haben. Die Darstellung einer in Wasser leicht löslichen, durch Säuren bereits in der Kälte spaltbaren gepaarten Schwefelsäure in analysenfähigem Zustande dürfte unter diesen Umständen die Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln erfordern. Beim Zerkochen der nicht ausreichend von Sulfaten befreiten Hautstücke könnte leicht der Schein erweckt werden, als ob eine gepaarte Schwefelsäure gespalten worden wäre, während vielleicht thatsächlich nur die mechanisch eingeschlossenen anorganischen Sulfate in Freiheit gesetzt worden sind. Auch die Deutung des Auftretens reduzierender Produkte bei der Säurespaltung erfordert Vorsicht, da ja die meisten Eiweiss-

körper tierischen Ursprungs solche zu liefern geeignet sind.

d) Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Holothurienhaut einen Trepang nicht unwichtigen ostasiatischen Handelsartikel bildet. Dieselbe wird von den Chinesen als Genussmittel geschätzt, und dies umsomehr, als sie für ein Aphrodisiacum gilt; sie kommt unter dem Namen "Trepang" (Biche de mer, Balate) in den Handel. Der Trepang wird von den Kapitänen kleiner Küstenschiffe bei den Eingeborenen der Molukken, Philippinen und Neu-Guineas gegen allerlei Tauschartikel eingehandelt und dann in Singapore, Batavia und Manila an Chinesen verkauft. Die Trepangbereitung geschieht derart, dass die frischen Holothurien in grossen eisernen Schalen gekocht, gedämpft, an der Sonne getrocknet und schliesslich der Einwirkung von Rauch und Feuerwärme ausgesetzt werden. Besonders vorsichtige Behandlung erfordern die leicht zer-fliesslichen Stichopusarten, die vor dem Abkochen gar nicht mit Luft in Berührung kommen dürfen. Soll der Trepang gegessen werden, so werden die geschrumpften Hautstücke von Schmutz befreit, 1-2 Tage in Süsswasser aufgeweicht und nach Entfernung der Eingeweide in kleine Stücke zerschnitten. Die weichen, milchig aussehenden Gallertklumpen ohne prononzierten Geschmack werden in stark gewürzten Suppen u. dergl. gegessen und wegen ihrer leichten Verdaulichkeit auch von den Europäern geschätzt [Semper<sup>2</sup>]].

Die Gerüstsubstanzen anderer Echinodermen scheinen kaum chemisch Asteriden

untersucht zu sein; nur hinsichtlich der entkalkten Schutzdecken der Asteriden hat Krukenberg<sup>3, 4</sup>) ermittelt, dass es sich um eine eiweissartige, durch Pepsin und Trypsin verdauliche Substanz handelt, die weder Mucin noch leimgebendes Gewebe enthält und bei der Säurespaltung Leucin, Tyrosin und eine reduzierende Substanz liefert.

# B. Würmer.

## 1. Die Wohnröhren von Onuphis tubicola.

Ueber die Gerüstsubstanzen im Bereiche des grossen Tierkreises der Würmer sind wir ausserordentlich mangelhaft unterrichtet. Eigentlich ist bisher überhaupt nur in einem einzigen Falle eine gründliche

Gewinnung und allen wissenschaftlichen Anforderungen entsprechende Untersuchung Onuphins durchgeführt worden, und zwar durch O. Schmiedcherg 8), der die Hüllen eines Röhrenwurms, Onuphis tubicola, zum Gegenstande eingehender Studien machte.

Dieser Ringelwurm lebt in langen, an beiden Seiten offenen Hornröhrchen, die kleinen Federkielen zum Verwechseln ähnlich sehen und selbstverständlich von den Tieren selbst produziert werden. Die Röhren haben entweder denselben Ursprung wie die Oberhaut und wären gewissermassen als erhärteter Teil derselben anzusehen, oder sie sind das Produkt einer Drüsensekretion (und zwar sogenannter Knäueldrüsen).

Schmiedeberg<sup>8</sup>) behandelte nun die lufttrockenen Röhren zunächst mit verdünnter Salzsäure, wobei der grösste Teil der anorganischen Bestandteile, jedoch nur wenig organisches Material in Lösung ging. Rückstand quoll in Wasser zu einer konsistenten Gallerte und blätterte sich weiterhin auf Zusatz von Salzsäure zu dünnen Lamellen auf, die durch Dekantation mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wurden. weiterer Behandlung mit verdünnter Kalilauge ging ein Teil bereits bei Zimmertemperatur in Lösung. Die klare, filtrierte Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure nicht gefällt, sondern erst auf Zusatz des mehrfachen Volumens Alkohol. Dabei schied sich eine Substanz, die als

"Onuphin" bezeichnet wird, als weisse, flockige Masse ab.

Eigenschaften Onuphins

Das Onuphin bildet, über Schwefelsäure getrocknet, eine farblose, in ihrem Aussehen an Thonerde erinnernde Masse, die stickstoffhaltig ist, jedoch keine Eiweissreaktionen giebt. Beim einfachen Kochen mit verdünnten Säuren liefert es keine reduzierende Substanz; wird es dagegegen in konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst und die Lösung nach Verdünnen mit Wasser gekocht, so wird alkalische Kupferoxydlösung in schönster Weise reduziert.

Das Onuphin ist in Wasser löslich. Die klare, fadenziehende Lösung wird weder von Quecksilberchlorid noch von Tannin gefällt. Die Salze der Erdalkalien und vieler Metalloxyde erzeugen in der neutralen oder sehwach essigsauren Lösung Fällungen. Die Verbindungen mit Erdalkalien sind wenig beständig. Viel beständiger sind Niederschläge, welche in Onuphinlösungen durch die Kombination von Calciumchlorid oder Eisenoxyd mit Phosphorsäure hervorgerufen werden.

Phosphat-wurde eine Kalkverbindung dargestellt, indem eine Onuphinlösung dungen des mit Essigsäure angesäuert und vorsichtig abwechselnd mit Calcium-Onuphins chlorid und phosphorsaurem Ammon versetzt wurde. Ein Onuphin-Eisenoxydphosphat wurde aus der salzsauren Lösung durch Eisen-Die Zusammensetzung derartiger chlorid und Phosphorsäure gefällt. Verbindungen erwies sich aber als wechselnd und von dem Säuregrad der Lösung, aus der sie niedergeschlagen worden waren, abhängig, insofern mit einer Zunahme der Acidität eine Abnahme des Phosphatgehaltes der Fällungen einherging.

Auch das nach dem zuerst angeführten Verfahren mit Hülfe von Kalilauge dargestellte Onuphin enthielt noch 10-15% Asche, die sich fast ausschliesslich aus saurem Kaliumphosphat bestehend erwies Offenbar handelt es und durch kein Mittel entfernt werden konnte.

sich um eine Verbindung des Onuphins mit Kaliumphosphat.

Aus den Analysen dieser Verbindungen ergab sich für die Zu-

sammensetzung des freien Onuphins die Formel C. H. NO. s.

Durch Erhitzen der mit Salzsäure ausgezogenen, gut ausgewaschenen Dextrin-Onuphisröhrchen mit Wasser auf 120°-130° C erhielt Schmiedeberg spallungs. eine stickstofffreies, dextrin- oder glykogenartiges Spaltungsprodukt, welches aus der durch Barytwasser von Phosphaten, dann durch Kohlensäure vom Barytüberschuss befreiten Flüssigkeit durch Alkohol gefällt werden konnte. Dasselbe wurde von Jod nicht gefärbt und reduzierte alkalische Kupferoxydlösung nicht direkt, wohl aber kräftig nach vorhergehendem Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure. Das Onuphin besteht also aus einer stickstoffhaltigen Substanz, welche mit einer Kohlehydratgruppe verbunden ist.

Nach wiederholter Extraktion der Onuphisröhren mit Salzsäure- Albuminoid und Kalilauge wurde ein Albuminoid in Form von Lamellen einer lockeren papiermachéartigen hellgrauen Masse (von der Zusammensetzung C 45,35  $^{\circ}/_{\circ}$ , H 6,60  $^{\circ}/_{\circ}$  N?) erhalten. Dasselbe gab die Biuret-Xanthoprotein- und Millon'sche Reaktion, schwärzte beim Kochen bleioxydhaltige Kalilösung; lieferte aber bei der Säurespaltung keine reduzierende Substanz mehr.

Schmiedeberg gelangte zu dem Schlusse, dass die Onuphisröhren von geringen Beimengungen albuminoider Substanz, sowie von Kali und Natron abgesehen - aus Onuphincalcium magnesium phosphathydrat bestehen  $[C_{24}H_{43}NO_{18} + CaHPO_4 + 4MgHPO_4 + 22H_2O)^*]$ .

Schmiedeberg vermutet, das Onuphin entstehe vielleicht durch Entstehungsart Synthese aus einem Kohlehydrate, das direkt der pflanzlichen der Onuphin Nahrung entstammen könnte, und aus einer stickstoffhaltigen Komponente, etwa einer Amidosäure. Keinesfalls werde das Calciummagnesiumphosphat des Onuphins im fertigen Zustande von der Oberfläche des Tieres secerniert, vielmehr werde wahrscheinlich eine Alkaliphosphatverbindung abgesondert, welche bei der Berührung mit Meerwasseraus diesem Calcium und Magnesium durch Substitution seines Alkalis aufnimmt, dabei erstarrt und unter Hydratbildung einen cementartigen Charakter annimmt. Gleichzeitig verdünne sich die Wandung der Röhre, während ihr Lumen weiter wird, derart, dass sich die Hülle von der Oberfläche des Tieres abhebt. So werde sowohl für

\*) Die lufttrockenen Onuphisröhren enthalten:

23,04% Wasser anorganische Salze 34,59 organische Salze 42,37 100,00%

Von "	der "	organischen "	Substanz	entfällt "	auf ,,	Onuphin Albuminoid	38,53 °/ <sub>0</sub> 3,84 42,37 °/ <sub>0</sub>
Von	der	anorganisch	en Substa	nz entfä	llt a	uf P,O, MgO CaO K,O Na,O SiO, u. a.	19,78 % 8,65 4,32 0,82 0,23 0,79 34,59 %

die freien Bewegungen des Tieres als auch für die Ablagerung neuer

Schichten Platz gewonnen.

Bemerkenswerterweise ist das Mengenverhältniss des Calcium- und Magnesiumoxyds in den Onuphinverbindungen annähend dasselbe wie im Meerwasser (ungefähr wie 1:4). Schmiedeberg schlägt vor, man solle durch Züchtung von Onuphis in Meerwasser von grösserem Magnesiagehalte konstatieren, ob die Tiere unter diesen Umständen magnesiareichere Röhren bauen und ob demnach das eine Erdalkali durch das andere ersetzt werden könne\*).

Was die in den Onuphinverbindungen enthaltene Phosphorsäure betrifft, kann dieselbe schwerlich direkt dem Meerwasser entnommen sein. Denn dieses enthält Phosphorsäure in so geringen Spuren, dass sie selbst in den Kesselsteinen von Oceandampfern nicht regelmässig nachweisbar ist. Die in den Onuphinphosphaten enthaltene

Säure muss also jedenfalls den Tierkörper passiert haben.

# 2. Die Hüllen von Spirographis Spalanzanii.

Spirographis

Die biegsame, lederartige Hülle von Spirographis Spalanzanii, einem zierlichen Röhrenwurm, dessen Kiemen in Form zarter Fiederkronen aus der schlanken Röhre hervorragen und der, einer kleinen Palme vergleichbar, die Besucher der Seewasseraquarien durch seine Formenschönheit

zu erfreuen pflegt, ist gleichfalls näher untersucht worden.

Nach Schmiedeberg 8) bestehen die Spirographisröhren aus einem albuminoiden und einem onuphinartigen Bestandteile. Letzterer löst sich, nach vorausgegangener Behandlung mit Salzsäure, ziemlich leicht in Alkali. Die alkalische Lösung wird durch Neutralisation nicht gefällt, wohl aber scheidet sich die onuphinartige Substanz ab, wenn der neutralen oder schwachsauren Lösung gleichzeitig Phosphorsäure und Calciumchlorid zugesetzt wird. Der Niederschlag kann durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol von dem grössten Teile der Phosphorsäure befreit werden. Die so erhaltene stickstoffhaltige Substanz reduziert eine alkalische Kupferlösung nach vorhergehendem Kochen mit verdünnter Säure; wie es scheint, erfolgt die Reduktion jedoch auch direkt, wenn mit konzentrierter Kalilauge gekocht wird.

Krukenberg<sup>6, 7, 9, 10</sup>) erhielt durch Auskochen der Spirographishüllen mit Wasser weder Muein noch Leim. Er fand die Grundsubstanz, die er als "Spirographin bezeichnet, durch Trypsin nicht verdaulich; beim Zerkochen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte sie Leucin, Tyrosin und eine reduzierende Verbindung, bei der Kalischmelze Indol. Die Analyse der mit Wasser, Salzsäure und Pepsin behandelten Hüllen ergab: C 46,12 %, H 9,11 %, N 9,08 %, S 7,08—7,85 %. Es handelt sich also um eine sehr schwefelreiche Substanz und es läge wohl nahe, an eine gepaarte Schwefelsäure nach Art der Chondroitinschwefelsäure

zu denken.

<sup>\*)</sup> In abgegrenzten Gebieten erfährt das vorerwähnte Verhältnis zwischen dem Kalk- und Magnesiagehalte des Seewassers oft erhebliche Verschiebungen; so beträgt dasselbe im Hafen von Livorna 1:6,25 und in den Lagunen von Venedig gar 1:7,95 (Schmiedeberg).

Krukenberg löste die Röhren nach Behandlung mit Salzsäure in Natronlauge; beim Neutralisieren der alkalischen Lösung fiel ein Niederschlag aus ("Spirographein"), während sich beim Einengen des Filtrates eine schwefelfreie Substanz in Flocken abschied ("Spirographidin", C 41,60-41,78%, H 6,94-7,16%, N 12,22%, Eür die chemische Individualität der genannten Produkte sind gar keine Garantien geboten. Wenn Krukenberg gegen Schmicdeberg's Auffassung, derzufolge das Spirographin aus einem Albuminoid und einem Kohlehydratkomplexe zusammengesetzt sein soll, polemisierte, so war das um so weniger berechtigt, als seine eigenen Beobachtungen zu derselben Annahme führen\*).

## 3. Die Hüllen der Echinokokken.

Die Hüllen des durch seine dicke, geschichtete Cuticula ausgezeichneten Blasenwurms von Taenia echinococcus wurden mit Rücksicht auf die pathologische Bedeutung dieses Parasiten wiederholt zum

Gegenstande von Untersuchungen gemacht.

Die aus elastischen Häuten bestehenden Echinokokkusblasen lösen sich beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenem Rohie auf  $150-200^{\circ}$  allmählich auf. Die Lösung wird von Alkohol und Mercurinitrat, nicht aber von Tannin gefällt und scheint demnach keine albumosenartigen Produkte zu enthalten [Lücke 14)\*\*)]. Dagegen kann der angesäuerten Zersetzungsflüssigkeit durch Aether Brenzkatechin entzogen werden, das nach Hoppe-Seyler als Kohlehydratspaltungsprodukt anzuschen ist [Krukenberg 9)].

Die Lösung der Häute in siedender Kalilauge reduziert Kupferoxyd direkt wie eine Zuckerlösung [Schmiedeberg<sup>8</sup>)]. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein reduzierender, rechtsdrehender, gärungsfähiger Zucker gewonnen und ausserdem ein stickstoffhaltiger, durch Alkohol fällbarer Körper. Quantitative Zuckerbestimmungen auf polarimetrischem Wege ergaben, dass jedenfalls die Hauptmenge der Grundsubstanz der Echinokokkushüllen in eine zuckerartige Verbindung überführbar ist [Lücke<sup>14</sup>)]. Nach neueren, jedoch noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen Schmiedeberg's <sup>16</sup>) scheint dieselbe ähnlich zusammengesetzt zu sein, wie das Chondroïtin der Wirbeltierknorpeln.

\*) So lieferte z. B. das "Spirographe"n" beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf  $160^{\circ}-170^{\circ}$  einerseits albumosenartige Produkte, andererseits Brenzkatechin, das Hoppe-Scyler unter ähnlichen Verhältnissen als Kohlehydratspaltungsprodukt auftreten sah.

Echinokokkus

<sup>\*\*)</sup> Anschliessend möge eine Bemerkung über die Zusammensetzung der Echinokokkenflüssigkeit Platz finden. Dieselbe enthielt in einem von J. Munk 15) untersuchten Falle 0,968% Aschenbestandteile und 0,606% organischer Substanzen. Die Gegenwart eines Zuckers wurde von Cl. Bernard und Achsenfeld konstatiert und von Lücke bestätigt. Munk bestimmte den Zuckergehalt auf 0,077%. Der Zucker ist gärungsfähig; es scheint sich um Dextrose zu handeln. Nach Heintz enthält die Flüssigkeit Berusteinsäure (Analyse: C 41,29, H 5,32). Lücke 14) fand eine Säure (C 43,79, H 4,32), die jedoch die charakteristische Eisenreaktion der Bernsteinsäure nicht gab. Auch Munk 15) fand eine organische, in Nadeln krystallisierende, in Alkoholäther lösliche Säure; diese gab wiederum in neutraler Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Nisderschlag. Der letztgenannte Autor will in der Flüssigkeit auch Harnstoff (durch Ueberführung in salpetersauren Harnstoff) und Kreatin (durch Umwandlung in Kreatininchlorzink) nachgewiesen haben.

# Lücke 14) analysierte die Hüllen und fand bei der Untersuchung

	junger Blasen	alter Blasen
$\mathbf{C}$	41,068	45,342
H	6,707	6,544
О	4,478	5,159

#### Litteratur.

#### Echinodermen.

- 1) P. Bert, Note sur la présence dans la peau des holothuries d'une matière insoluble dans la potasse caustique et l'acide chlorhydrique concentré. Mém. soc. sciences phys.
- et nat. Bordeaux, 4, 1866, p. 73-74.

  2) C. Semper, Reisen im Archipel der Philippinen, Teil 1, Bd. 1, Holothurien, p. 171 -172. Leipzig 1868.
- 3) Krukenberg, Die Gerüstsubstanzen der Asteriden und das Chitin. Vergleichende Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 31-32.
- 4) Die Schutzdecken der Echinodermen, Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., 1881, p. 35—48.
- 5) W. Lindemann, Ueber einige Eigenschaften der Holothurienhaut. Zeitschr. f. Biologie, 39, 1899, p. 18-36.

#### Würmer.

- 6) Krukenberg, Vergleichende Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 28-30.
- 7) Zur Kenntnis der organ. Bestandteile der tierischen Gerüstsubstanz. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., 1882, p. 49-58.
- 8) O. Schmiedeberg, Ueber die chemische Zusammensetzung der Wohnröhren von Onuphis tubicola Müller. Mitteilungen a. d. zool. Station zu Neapel, 3, 1882, p. 373 **—392.**
- 9) Krukenberg, Weitere Mitteilungen über Hyalogene. Zeitschr. f. Biologie, 22, 1886, p. 261-271.
- 10) Ueber die Hyaline. Verhandl. der physik.-mediz. Gesellsch. in Würzburg, N. F. 18, 1883, No. 3.
- 11) Krawkow, Ueber verschiedene Chitine. Zeitschr. f. Biol., 29, 1892, p. 190.
- 12) R. Leuckart, Beobachtungen und Reflexionen über die Naturgeschichte der Blasenwürmer. Wiegmann's Arch., 14. Jahrg., Bd. 1, 1848, p. 24. 13) Heinz, Jenaische Annalen, I, p. 180 (cit. nach Lücke, s. u.).
- 14) Lücke, Die Hüllen der Echinokokken und die Echinokokkenflüssigkeit. Arch. f. pathol. Anatomie, 19, 1860, p. 189-196.
- 15) O. Schmiedeberg, Ueber die chemische Zusammensetzung des Knorpels. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol., 28, 1891, p. 396.

# III. Das Conchiolin.

1. Der Name "Conchiolin" wurde zuerst von Frémy's) speciell auf muschel die Gerüstsubstanz der Muschelschalen angewandt und dient gegenwärtig im weiteren Sinne zur Bezeichnung der eiweissartigen Substanzen der Molluskenschalen überhaupt. Ob es sich hier wirklich um ein chemisches Individuum handelt oder aber um einen Sammelbegriff, lässt sich einstweilen nicht sagen, da von diesem Gesichtspunkte ausgeführte genaue vergleichende Untersuchungen nicht vorliegen.

Zur Darstellung des Conchiolins geht man nach Wetzel <sup>18, 19</sup>) am zweckmässigsten so vor, dass man die Schalen zunächst mit verdünnter Salzsäure entkalkt und der Reihe nach mit verdünnter Natronlauge mit Pepsin, Trypsin, Alkohol und Aether behandelt.

Ueber die analytische Zusammensetzung des Conchiolins

liegen nachfolgende Daten vor:

	$\mathbf{C}$	$\mathbf{H}$	N	8
Kost <sup>2</sup> ) (Perlmutterhaut der Austern)	49,80%	6,4 %		
Frémy <sup>3</sup> (Muschelschalen)	50,0	5,9	17,5%	
Schlossberger 5) (Austernschalen)	50,7	$6,\!5$	16,7	
Voit 1) (Perlmuschelschalen)	_		15,92	
Wetzel 18, 19) (Schalen von Pinna nobilis)	52,87	6,54	16,6	0,85%
Ders. (Schalen von Mytilus edulis)	52,3	7,6	16,4	0,65

Schon aus diesen Daten ergiebt sich die Eiweissnatur des Conchiolins. Die Annahme älterer Autoren, die Grundsubstanz der Muschelschalen sei mit Chitin identisch, war bereits von C. Schmidt 1) durch den Hinweis auf den hohen Stickstoffgehalt derselben widerlegt worden. Im gleichen Sinne äusserte sich auch Schlossberger 5). Doch scheint erst Voit 7) durch Feststellung einiger Reaktionen (Blaufärbung beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, Gelbfärbung mit Salpetersäure, Millon'sche Reaktion) die Eiweissnatur des Conchiolins erkannt zu haben.

Das Conchiolin wird von kochenden Mineralsäuren, nicht aber von heisser konzentrierter Essigsäure angegriffen [Kost²), Schlossberger 5)]. Die Spaltung durch Einwirkung von Kalilauge scheint nur langsam zu erfolgen. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht in Leim umge-

wandelt [Frémy 3)].

Die Spaltungsprodukte des Conchiolins wurden von Wetzel<sup>18, 19</sup>) einer gründlichen Untersuchung unterworfen: 100 g reines Conchiolin (aus Muschelschalen dargestellt) wurden mit verdünnter Schwefelsäure (1 Säure: 2 Wasser) zerkocht. Die Zersetzungsflüssigkeit wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, das Filtrat durch Baryt von Schwefelund Phosphorwolframsäure, sodann durch Schwefelsäure vom Barytüberschuss befreit und eingeengt. Tyrosin, Leucin und Glykokoll krystallisierten aus. Die beiden letzteren wurden durch Kochen mit Kupferkarbonat in Kupferverbindungen übergeführt, diese durch fraktionierte Krystallisation voneinander getrennt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Amidosäuren durch Stickstoff- bezw. Krystallwasserbestimmung identifiziert. Auch eine reduzierende Substanz fand sich in geringer Menge. Trotz seines Schwefelgehaltes bewirkt das Conchiolin keine Schwärzung kochender alkalischer Bleilösung.

Die Menge der bei der Säurespaltung auftretenden basischen Produkte wurde auf Grund des Stickstoffgehaltes der Phosphorwolframsäurefällung geschätzt. Die Bestimmung der Stickstoffverteilung nach dem Verfahren Hausmann's \*) ergab, dass vom Gesamtstickstoff (16,6 %) des Pinnaconchiolins 8,66 % auf die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Spaltungsprodukte ("Diaminostickstoff"), ferner 3,47 % auf den als Ammoniak leicht abspaltbaren Anteil entfallen. Dass die Feststellung von dergleichen Daten von grossem Werte werden dürfte, um eine rationelle Beurteilung der Individualität und chemischen Stellung insbesondere so schwer löslicher Eiweisssubstanzen, wie sie

<sup>\*)</sup> Zeitschrift. f. physiol. Chemie, 27, p. 95.

bei der Gerüstbildung tierischer Organismen auftreten, zu ermöglichen, ist einleuchtend und es ist nur zu bedauern, dass ähnliche Daten bisher nur ganz vereinzelt vorliegen.

Conchiolin

2. Die Conchiolinfrage wurde ganz unnötig durch den Umstand Eikapsein kompliziert, dass Krukenberg willkürlicherweise die These aufstellte, von Gastropoden eine Substanz, die er aus den Eikapseln verschiedener mariner Schnecken (Murex trunculus, Buccinum undatum, Purpura lapillus) gewonnen hatte, sei "allerreinstes Conchiolin". Auf dieses Material, nicht aber auf Eischalen von Aplysien, beziehen sich auch die Angaben von W. Engel 15).

> Krukenberg behandelte die von den ausgeschlüpften Embryonen leer zurückgelassenen Eikapseln mit verdünnter Salzsäure, mit Alkohol, Aether, Pepsin, Trypsin, ferner mit starker Natronlauge (um eine die einzelnen Kapseln verbindende, angeblich keratinöse Kittsubstanz zu

entfernen) und schliesslich mit Wasser.

Die so dargestellte Substanz ist widerstandsfähig gegen konzentrierte Mineralsäuren in der Kälte und wird auch von siedender konzentrierter Kalilauge nur langsam angegriffen. Mit Wasser auf 160 bis 170° erhitzt, löst sie sich unter Bildung albumosenartiger Produkte. Sie wird durch Pepsin und Trypsin nicht verdaut. Sie liefert angeblich bei der Säurespaltung weder Tyrosin noch grössere Zuckermengen, wohl aber Leucin. Im Einklange mit dem angeblichen Fehlen des Tyrosins unter den Spaltungsprodukten steht nach Krukenberg das Fehlen der Millon'schen und Xanthoproteinreaktion, während nach Engel's 14, 15) Angaben wiederum diese beiden Reaktionen positiv ausfallen sollen. Bei der Kalischmelze liefert dieses Conchiolin angeblich kein Indol.

Die Analyse der Grundsubstanz der Eischalen ergab:

	Krukenberg 11, 12)	Engel 14, 15)
$\mathbf{C}$	50,7—51,2%	51,9%
Η	6,7— 7,0	7,5
N	17,7—17,9	16,1
$\mathbf{s}$		0,4-0,5 %

Chemische Stellung

Ob also diese Substanz zu dem Conchiolin der Muschelschalen in einem näheren Verwandtschaftsverhältnisse steht, als zu unzähligen anderen Eiweisskörpern, lässt sich aus den vorliegenden dürftigen Daten unmöglich entnehmen.

Soviel ist aber sicher, dass das Conchiolin eine eiweissartige Substanz ist. Es muss dies gegenüber der gegenteiligen Ansicht Kruken-

bere's 12) ausdrücklich betont werden.

Der letztgenannte Autor bezeichnete das Conchiolin, das er irrtümlicherweise für schwefelfrei hielt, als ein "Skeletin". Er definierte Skeletine als schwefelfreie Substanzen, die sich sehr weit von den Eiweisskörpern entfernen und den Charakter von Amidoderivaten der Kohlehydrate tragen. "Keine andere Gruppe tierischer Stoffwechselprodukte", sagt Krukenberg 12) (p. 241) "trägt so sehr den Charakter von Amidoderivaten der Kohlehydrate, von intermediären Gliedern von Kohlehydraten und Eiweisskörpern an sich, als die Skeletine". nun aber Krukenberg wenige Seiten später (p. 252) in derselben Abhandlung hervorhebt, dass das Conchiolin bei der Säurespaltung nur sehr geringe Spuren reduzierender Stoffe liefert, so wirkt dies selbst

auf einen Leser, der mit der Dialektik dieses Autors ausreichend vertraut ist, einigermassen überraschend. Jedenfalls ist es hohe Zeit, mit derartigen verschwommenen Begriffen, welche die chemische Seite der vergleichenden Physiologie leider nur allzusehr in Misskredit gebracht haben, aufzuräumen.

## 3. Die Perlen.

Die in einem gewissen Sinne kulturhistorische Bedeutung der Entstehung Perlen mag es rechtfertigen, wenn diesen verkalkten pathologischen Perlen Conchiolingebilden, die kein sonderliches physiologisch-chemisches Interesse bieten, hier eine kurze Besprechung zuteil wird.

Gelangen auf irgend einem Wege Fremdkörper, Parasiten u. dgl.

zwischen Mantel und Schale einer Muschel, so können sie unter Umständen einen Ueberzug von verkalktem Conchiolin erhalten. der Fremdkörper frei, so können kugelige Konkremente entstehen, die man eben als Perlen bezeichnet. Dieselben bieten im wesentlichen dieselbe histologische Struktur wie die Schale selbst [vergl. Bronn<sup>25</sup>)].

Die Muscheltiere können künstlich zur Perlenbildung veranlasst

werden. In China hat sich eine ausgedehnte Perlenindustrie ausgebildet. die vielen Tausenden von Menschen ihren Lebensunterhalt bietet. Der Vorgang ist derart, dass man die Muscheln öffnet, geeignete Fremdkörper einführt und die Tiere wieder ins Wasser zurückbringt. Laufe von Monaten oder Jahren kommt es dann zur Bildung der Perlen [Hague<sup>20</sup>)]. Die Chinesen verstehen es auch in überraschender Weise, die Muscheltiere zu zwingen, Perlmuttermassen in bestimmten Gestalten zu produzieren, indem sie Formen aus Zinn u. dergl. einlegen. Man sieht in China öfters Muschelschalen, die an ihrer inneren hohlen Fläche Reihen von Götzenbildern, aus Perlmuttermasse gebildet, tragen [v. Sicbold 21)]. Offenbar handelt es sich bei der Perlenbildung um einen physiologischen Abkapselungsvorgang, dessen Zweck die Elimination des eingedrungenen reizerregenden Fremdkörpers bildet [Hessling 24), Diguet 30)]

Die künstliche Erzeugung von Perlen ist jedoch ein Problem, dass auch europäische Gelehrte ernstlich beschäftigt hat. So berichtet J. Bechmann (Beiträge zur Geschichte der Erfindungen, Bd. 2, 1788, p. 318): "Im Jahre 1761 meldete Linné dem schwedischen Könige und Reichstage, dass er Muscheln zur Erzeugung von Perlen zwingen könne und erbot sich, seine Methode zum Besten des Reiches zu veröffentlichen. Allein er verkaufte das Geheimnis für 500 Dukaten an einen Kaufmann in Göthaborg, dessen Erben es versiegelt ausboten. weiss nicht, was daraus geworden ist."

Für die Perlenindustrie kommt im wesentlichen nur die echte Perlmuschel (Meleagrina margaritifera) und die Flussperlmuschel (Margaritana margaritifera) in Betracht. Es sind jedoch ziemlich zahlreiche Muscheln vermöge ihrer Schalenstruktur imstande, Perlen zu produzieren (Pinna, Tridacna, Avicula, Unio u. a.). Auch ist die Perlenbildung keine ausschliessliche Eigentümlichkeit der Muscheltiere. So gelang es Boutan<sup>28</sup>), indem er bei einem Gastropoden (Haliotis) die Schale trepanierte und Fremdkörper einführte, schöne Perlen künstlich zu erzeugen. Auch bei Kreiselschnecken (Turbo,

Trochus), beim Nautilus besteht die Möglichkeit einer Perlenbildung [Müller 26), Boutan 28), Dastre 29)].

Chemische Zusammensetzung

Ueber die chemische Zusammensetzung der Perlen ist nicht viel zu sagen. Die qualitative Analyse lehrt, dass dieselben von anorganischen Substanzen im wesentlichen nur kohlensauren Kalk enthalten; sonst fand sich darin keiner der Bestandteile des Seewassers, weder Magnesia, noch Phosphorsäure, noch Schwefelsäure, trotzdem das Seewasser viel mehr Calciumsulfat enthält, als Calciumkarbonat (G. und H. Harley 27). Die Analyse von Perlen ergab

> 91,72% Calciumkarbonat Organische Substanzen 5,94 Wasser 2,23 Verlust 0.11 100,000/ [Harley \*1)],

während *Ulex* <sup>22</sup>), wie vergleichsweise angeführt werden mag, in der Perlmutterschicht von Perlenmuscheln 87,6 % kohlensauren Kalk und

11,8 % organische Substanzen fand.

Behandelt man eine Perle mit einer verdünnten Säure, so kann man alle anorganischen Bestandteile entfernen, ohne dass die Perle in auffälliger Weise ihr Aussehen verändert, da das Conchiolin ja von verdünnten Säuren in der Kälte kaum angegriffen wird. Es sei dies hervorgehoben, da G. und H. Harley 27) meinen, die bekannte Anekdote, derzufolge Kleopatra eine kostbare Perle aus ihrem Ohre genommen, in Essig gelöst und auf das Wohl des Antonius getrunken habe, sei geeignet, falsche Vorstellungen hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse der Perlen zu erwecken.

### Litteratur.

1) C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Tiere, 1845, p. 55.

2) H. Kost, Ueber die Struktur und chemische Zusammensetzung einiger Muschelschalen. Inaug.-Dissert. Würzburg, 1853.

3) E. Fremy, Recherches chimiques sur les Os. Compt. rend., 39, p. 1053-1059. Journ. f. prakt. Chemie, 64, 1854, p. 263. Annales de Chimie (3), 43, 1855.

4) Schlossberger, Chemie der Gewehe. Leipzig und Heidelberg 1856, Bd. I, p. 243-247.

5) — Zur Kenntnis der Muschelschalen, des Byssus und der Chitinfrage. Liebig's Annalen, 98, p. 99-120. Kritische Zeitschrift, 1860, p. 424. Journal für prakt. Chemie, 68, 1856, p. 162.

6) C. Semper, Beiträge zur Anatomie und Physiologie der Pulmonaten. Zeitschrift für wissenschaftl. Zoologie, 8, 1857, p. 341-350.
7) C. Voit, Anhaltspunkte für die Physiologie der Perlmuschel. Zeitschr. f. wissenschaftl.

Zoologie, 10, 1860, p. 158. 8) Hilger, Ueber die chemische Zusammensetzung der Schalen und einige Weichteile

lebender Brachiopoden. Journ. f. prakt. Chemie, 102, 1867, p. 418-424.

9) Krukenberg, Conchiolin. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 16-24.
10) -- Fortgesetzte Untersuchungen über conchiolinartige Stoffe. Vergl. Studien, 2. Reihe,

1. Abt., 1882, p. 58—62.

11) — Ueber das Conchiolin und über das Vorkommen von Chitin bei Cephalopoden. Ber.

der deutschen chem. Gesellsch., 18, 1885, p. 989-993.

12) - Fortgesetzte Untersuchungen über Skeletine, Zeitschr. f. Biologie (N. F. 4), 22, 1886, p. 241-260.

13) — Vergleichend-physiologische Vorträge, 1886, p. 206-208.

14) W. Engel, Beiträge zur Kenntnis der organischen Grundsubstanz der Schalen von Reptilieneiern und Untersuchung der Brutzellendeckel von Wespen und der Eihante von Aplysia. Zeitschr. f. Biologie, 27 (N. F. 9), 1890, p. 374-385.

- 15) W. Engel, Berichtigung und Ergänzung zur Untersuchung der Eischalen von Aplysia. Zeitschr. f. Biologie, 28, 1892, p. 345-352.
- 16) Moynier de Villepoix, Recherches sur la formation et l'accroissement de la coquille des Mollusques. Journ. d'Anat. et de Physiol., 28, p. 461-518, 582-674. Paris 1892.
- 17) H. Simrotk, Ein Vorschlag, die Bezeichnung Conchiolin durch Conchin zu ersetzen. Zool. Anzeiger, 20, 1897, p. 471.
- 18) G. Wetzel, Ueber die Spaltungsprodukte des Conchiolins. Centralblatt für Physiologie, 13, 1899, p. 113-114.
- 19) Die organischen Substanzen der Schalen von Mytilus und Pinna. Zeitschr. f. phys. Chemie, 29, 1900, p. 388-410.
- 20) F. Hague, Ueber die natürliche und künstliche Bildung der Perlen in China. Journ. of the Royal Asiatic Society of Great Britain and Ireland, 16, 1856, p. 280. (Uebersetzt in Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 8, 1856, p. 439-444.)
- 21) C. Th. v. Siebold, Ueber die Perlbildung chinesischer Süsswassermuscheln. Zeitschrift f. wissensch. Zoologie, 8, 1857, p. 445-454.
- 22) Ulex, Hamburgischer Korrespondent, 1857, No. 171 (citiert nach Möbius, Die echten Perlen, p. 62).
- 23) K. Möbius, Die echten Perlen. Hamburg, Th. G. Meissner, 1857, p. 61, 80.
- 24) Th. v. Hessling, Ueber die Ursachen der Perlbildung von Unio margaritifer. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 9, 1858, p. 543-546.
- 25) Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreiches, 3, 1861, p. 423.
  26) A. Müller, Die Perlen und ihre Entstehung. Ber. über die Thätigkeit des Offenbacher Vereins für Naturkunde, 24, 25, 1885, p. 46-55.
  27) G. Harley u. H. Harley, Proceed. roy. Soc., 43, 1888, p. 461-465.
  28) Boutan, Production artificielle des Perles chez les Haliotis. Compt. rend., 127, 1899,
- p. 828-830.
- 29) A. Dastre, Les perles fines, production naturelle et artificielle. Revue des deux mondes, 151, 1899, p. 671-690.
- 30) Diguet, Sur la formation de la perle fine chez Meleagrina margaritifera. Compt. rend., 128, 1899, p. 1589—1591. Vergl. auch Revue scientif., 12, 1899, p. 494—500. 31) H. de Pareille, La formation des Perles. La Nature, 2, 1899, p. 163—166.

## IV. Die Cellulose der Tunicaten.

C. Schmidt 1) überraschte im Jahre 1845 die wissenschaftliche Entdeckung Welt mit der Mitteilung, dass die Hülle der Tunicaten aus einer Art tierischen Cellulose bestehe. Dieser Befund erregte um so grösseres Aufsehen, als man damals die Cellulose als ein specifisches und ausschliessliches Charakteristikum der Pflanzenwelt anzusehen pflegte, wie ja überhaupt die Forschung während der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts im allgemeinen eifrig bemüht war, zwischen den verschiedenen Kategorien von Naturformen möglichst scharfe Grenzen zu ziehen und Uebergangserscheinungen noch nicht recht zu beachten und zu würdigen wusste. Die Angaben von C. Schmidt fanden bald durch eine Mitteilung von Löwig und Kölliker?) ihre Bestätigung; es ist aber bezeichnend für die Ungläubigkeit, mit der man dieses Faktum, welches anscheinend die Grenzen zwischen Tier- und Pflanzenreich zu verwischen drohte, aufnahm, dass die Pariser Akademie sogleich eine aus vier hervorragenden Naturforschern [Dumas, Millne-Edwards, Boussignault und Payen 3)] bestehende Kommission einsetzte, um die Richtigkeit der betreffenden Beobachtungen nachzuprüfen. Später machte dann wieder Berthelot 6)

Bedenken gegen die Identität von pflanzlicher und tierischer Cellulose geltend und schlug für die letztere die Bezeichnung "Tunicin" vor. Thatsächlich ist die Frage, ob diese beiden Cellulosearten miteinander völlig identisch sind, noch nicht entschieden; sie hat aber, seitdem man weiss, dass unzählige Erscheinungen und chemische Produkte dem Stoffwechsel von Tieren und Pflanzen gemeinsam sind, ihre — sozusagen — naturphilosophische Bedeutung eingebüsst und ist zu einer Detailfrage der Kohlehydratchemie abgesunken.

Darstellung

2. Zur Darstellung des Tunicins verfuhr Schäfer<sup>7</sup>) derart, dass er die Tunicaten (Phallusien, Pyrosomen, Salpen) erst einige Tage lang im Papin'schen Topfe mit Wasser auskochte, dann durch kochende verdünnte Salzsäure von anorganischen Bestandteilen, ferner durch tagelange Einwirkung heisser konzentrierter Kalilauge von allen stickstoffhaltigen Substanzen befreite; zum Schlusse wurde noch mit Wasser extrahiert.

Franchimont<sup>9</sup>) ging unter der Voraussetzung, dass das Tunicin durch Lösen in Schweitzer'schem Reagens keine Veränderung erfahre, so vor, dass er die durch Behandlung mit Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether gereinigten Tunicatenmäntel in Kupferoxydammoniak löste. Die Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Säuren,

Alkalien, Alkohol und Aether gereinigt und getrocknet.

Am meisten dürfte sich das Verfahren von Winterstein 13, 14) empfehlen. Die wiederholt mit kochendem Wasser, sodann mit kalter Salzsäure 1 % behandelten Mäntel werden getrocknet und fein gepulvert. Das Pulver wird 1 Stunde lang mit Kalilauge 1 % gekocht, sodann mit Wasser gewaschen, weiterhin während der gleichen Zeit mit Schwefelsäure 1 % erhitzt und der Rückstand schliesslich mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Analyse

3. Hinsichtlich der analytischen Zusammensetzung des Tunicins liegen nachstehende Angaben vor:

	$\mathbf{C}$	H	0
C. Schmidt 1) (Cynthia)	45,38%	6,47%	
Löwig und Kölliker?) (Cynthia papillata	43,20	6,16	
", " " (Phallusia mamillaris)	43,40	5.68	
Payen <sup>8</sup> (Phallusia mamillaris)	44,5	6,4	49,10%
Berthelot 6) (Cynthia papillata)	44,6	6,1	
Schäfer ') (Phallusien, Pyrosomen, Salpen)	44,09	6,30	49,61
Schütze <sup>12</sup> ) (Phallusia mamillaris)	43,27	6,25	_

Die Zahlen stehen in annähernder Ucbereinstimmung mit den-

jenigen, welche die Celluloseformel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> erfordert.

Eigenschaften Das Tunicin ist durch seine ausserordentlich grosse Resistenz gegen Alkalilösungen ausgezeichnet. Man kann Ascidienmäntel tagelang der Einwirkung konzentriertester heisser Natronlauge aussetzen, ohne dass die dabei glashell gewordenen Gebilde irgendwie ihre Form verändern und auch nur eine Zacke oder Spitze einbüssen würden [Löwig und Kolliker?]. Konzentrierte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure bringen dagegen das Tunicin zum Zerfliessen [C. Schmidt!]. Bei gemässigter Einwirkung von Salpetersäure entsteht eine bröcklige Masse, die beim Erhitzen lebhaft verpufft; das Nitroprodukt löst sich leicht in Alkohol und Aether; die Lösung hinterlässt beim Eindunsten nach Art des Kollodiums eine durchsichtige Haut [Schäfer?]. Chlor-

säure (chlorsaures Kali bei Gegenwart von Salzsäure) vermag das Tunicin

Das Tunicin ist ebenso wie die Pflanzencellulose in Kupferoxydammoniak löslich. Die Lösung giebt auf Zusatz von Säuren einen gallertartigen Niederschlag, der sich beim Kochen in sehr verdünnter Salzsäure löst. Von Verdauungsfermenten wird die tierische Cellulose nicht angegriffen [Krukenberg 10)].

Jod färbt das Tunicin bei Gegenwart von Schwefelsäure oder von

Chlorzink blau oder blauviolett.

Die tierische Cellulose widersteht der Einwirkung der Alkalischmelze unterhalb 184°. Dieser Umstand kann nach Hoppe-Seyler 15) zur Trennung derselben sowohl von Eiweisskörpern als auch von Chitin benutzt werden, da die ersteren in der Alkalischmelze bei 1800 in Amidosäuren, Indol, Ammoniak u. s. w. zerfallen, während das Chitin in Chitosan umgewandelt wird, das in verdünnter Essigsäure leicht lös-

4. Berthelot 6) verflüssigte das Tunicin mit konzentrierter Schwefel- Umwandsäure in der Kälte und goss die Lösung tropfenweise in kochendes Wasser ein. Nach einstündigem Kochen wurde die mit Kreide gesättigte und filtrierte Lösung eingedunstet und die Gegenwart eines reduzierenden,

gärungsfähigen Zuckers konstatiert.

Franchimont<sup>9</sup>) löste die tierische Cellulose gleichfalls in konzentrierter Schwefelsäure, kochte die mit Wasser verdünnte Lösung 24 Stunden lang unter Rückfluss und engte die mit Baryumkarbonat neutralisierte und filtrierte Flüssigkeit ein. Nach einigen Tagen begann ein Zucker auszukrystallisieren, dessen Lösung sich stark rechtsdrehend erwies.

Erst Winterstein 13, 14) gelang es durch seine sorgfältigen Untersuchungen den exakten Beweis zu erbringen, dass das aus dem Tunicin abgespaltene Kohlehydrat mit dem gewöhnlichen Traubenzucker identisch sei. "Ich behandelte", berichtet Winterstein, "das Tuniein mit einem Gemisch von 100 g Schwefelsäure 98% und 25 g Wasser, wober es allmählich in Lösung ging, die Lösung wurde soweit mit Wasser verdünnt, dass sie 2½% Schwefelsäure enthielt und nun ca. 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht; hierauf mittels Barythydrats von der Säure befreit und das Filtrat bei gelinder Wärme zum Syrup eingedunstet; letzteren extrahierte ich mit Alkohol 95%. Die weingeistige Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten nach Verlauf von einer Weile Krystalle; letztere wurden wiederholt aus Weingeist und schliesslich zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Für ein in dieser Weise erhaltenes vollständig farbloses Präparat fand ich in nahezu  $10^{\circ}/_{\circ}$  Lösung [a]<sub>D</sub> =  $-52,64^{\circ}$ , eine Zahl, welche mit dem für Traubenzucker angegebenen Drehungsvermögen gut übereinstimmt. bekannter Weise dargestellte Osazon schmolz bei raschem Erhitzen bei 203°. Gegen Hefe verhielt sich der Zucker genau wie Traubenzucker. Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure . . . . entstand Zuckersäure. Diese Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass der aus dem Tunicin entstehende Zucker Traubenzucker ist."

Neben dem Traubenzucker scheint, Winterstein's Angaben zufolge, bei Spaltung der tierischen Cellulose noch ein anderer Zucker in geringerer Menge zu entstehen; es handelt sich weder um Galaktose

(bei Oxydation entsteht keine Schleimsäure), noch um Mannose (die wässerige Lösung giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte keine Fällung), noch aber um eine Pentose (keine Furfurolreaktion).

Winterstein gelangt zu dem Schlusse, das Tunicin sei der Pflanzencellulose sehr nahe verwandt oder vielleicht sogar mit ihr identisch\*). Die Frage, ob tierische und pflanzliche Cellulose wirklich dieselben chemischen Individuen sind, wird wohl solange offenbleiben müssen, als die Kohlehydratchemie nicht weitere Fortschritte in der Aufklärung der Molekularstruktur komplexer Polysaccharide gemacht hat. Solange man sich bei der Charakteristik eines solchen mit der Zertrümmerung in grobe Bruchstücke und mit der Feststellung einiger Löslichkeits- und Färbungsreaktionen begnügen muss, entziehen sich eben etwaige feinere, in der Konfiguration des Molekuls begründete Unterschiede der Wahrnebmung.

Chondrigen

5. Man würde fehlgehen, wenn man annehmen wollte, der Tunicatenmantel bestehe ausschliesslich oder auch nur seiner Hauptmenge nach aus Tunicin. Schäfer 1) fand bei Analyse von Pyrosomenmänteln folgende Zusammensetzung:

Wasser	94,84 %
tierische Cellulose	1,22
stickstoffhaltige Substanzen	3,22
Asche	0,72
	100,00%

Schäfer 7) glaubte, aus Tunicaten Chondrigen (leimgebende Substanz) dargestellt zu haben. Er erhielt bei tagelangem Auskochen von Tunicatenmänteln mit Wasser im Papin'schen Topfe eine Lösung, die aber beim Einengen nicht gelatinierte; dieselbe wurde von Essigsäure,

Bleiacetat und Alaun gefällt, nicht aber von Tannin.

Eine durch Extraktion von Pyrosomen mit stark verdünnter Kalilauge erhaltene Lösung gab beim Neutralisieren mit Salzsäure einen Niederschlag, der mit Säure, Wasser und Alkohol gereinigt, einen Stickstoffgehalt von 14,07-14,88% aufwies. So interessant und ansprechend nun sicherlich die Feststellung wäre, dass die Tunicaten, welche sich ja bekanntlich in mehrfacher Hinsicht den Wirbeltieren nähern, in ihren Gerüstsubstanzen ein Analogon des Wirbeltierknorpels besitzen, so wenig genügen die vorliegenden Daten, um einen solchen Schluss zu rechtfertigen.

#### Litteratur.

1) C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Tiere. Braunschweig, F. Vieweg, 1845, p. 61-65.

2) Löwig u. Kölliker, De la composition et de la structure des enveloppes des Tuniciers. Ann. des sciences nat. (3), Bd. 5, 1846, p. 193-239. Compt. rend., 22, 1846,

3) Payen, Rapport sur le mémoire précédant. Ann. des sciences nat. (3), Bd. 5, p. 240 -242. Compt. rend., 22, p. 581.

4) H. Schacht, Mikroskopisch-chemische Untersuchung des Mantels einiger Ascidien. Müller's Archiv, 1851, p. 176-200.

<sup>\*)</sup> Nach Halliburton (Note an the chemical composition of the zoocytium of Ophrydium versatile. Quart. Journ. Microsc. Science, 25, 1886, p. 445—447) soll die schleimige Hülle, welche die Kolonien von Ophrydium versatile, eines Wimperinfusors, umgiebt, aus einer celluloseähnlichen Substanz bestehen.

5) Schlossberger, Die Chemie der Gewebe, 1856, p. 251-255.

6) Berthelot, Sur la transformation en sucre de la Chitine et de la Tunicine. Journ. de Physiologie, 2, 1859, p. 577; gleichlautend auch: Compt. rend., 47, 1858, p. 227 230 und Ann. de Chimie et de Physique (3), 56, 1859, p. 149.
7) Schäfer, I. Ueber Tiercellulose. II. Ueber das Vorkommen chondrigener Substanz in

den Tunicaten. (Aus dem chemischen Laboratorium von Hilger, Würzburg.) Ann. der Chemie u. Pharm., 160, 1871, p. 312-333.

8) Berthelot, Sur la cellulose et la tunicine. Bull. de la Soc. chimique de Paris, 18,

1872, p. 9. 9) Franchimont, Sur la cellulose animale ou tunicine. Compt. rend., 89, p. 755-756. Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 12, 1879, p. 1938-1940.

10) Krukenberg, Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 32, Anm.

11) — Vergleichend-physiologische Vorträge, 1886, p. 196—198.

12) R. Schütze, Ueber Tiercellulose. Mitteilungen des pharm. Instituts Erlangen (Hilger), 2. Heft, 1889, p. 280-281.

13) E. Winterstein, Zur Kenntnis des Tunicins. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 26, 1893, p. 362-364.

14) - Zur Kenntnis der Tiercellulose oder des Tunicins. Zeitschr. f. phys. Chemie, 18,

1893, p. 43-56.
15) F. Hoppe-Seyler, Ueber Chitin und Cellulose. Berichte der deutschen chemischen Ge-

sellschaft, 27, 1894, p. 3329-3331.

16) E. Zander, Vergleichende und kritische Untersuchungen zum Verständnis der Jodreaktion

des Chitins. Pflüger's Archiv f. Physiol., 66, 1897, p. 560.

# V. Das Chitin.

1. Odier 1) entdeckte im Jahre 1823 in den Flügeln von Insekten Historisches und im Panzer von Crustaceen eine eigentümliche Substanz, der er den Namen "Chitin" (von dem griechischen Worte Chiton abgeleitet) beilegte. Er fand dieselbe durch ihre Unlöslichkeit in Kalilauge ausgezeichnet und folgerte aus dem Umstande, dass er bei der Verbrennung keine Ammoniakentwickelung zu beobachten vermochte, dass es sich um eine stickstofffreie Verbindung handle, die in ihrem Verhalten dem Holzstoffe nahezustehen schien.

Etwa 20 Jahre später führte Lasseigne<sup>2</sup>) den Nachweis, dass das Chitin beim Verbrennen mit metallischem Kalium Cyankalium liefere, sonach stickstoffhaltig sei. Der Umstand, dass auch Payen 3) zeigte, dass man den Stickstoff durch Erhitzen mit Kali in Form von Ammoniak abspalten könne und dass C. Schmidt 4) eine Reihe sorgfältiger Analysen bereits veröffentlicht hatte, hinderte nicht, dass noch viel später Frémy 7) neuerlich behauptete, das Chitin sei stickstofffrei und in seiner Zusammensetzung der Cellulose durchaus analog; es bedurfte erst wiederum einer ganzen Reihe von Untersuchungen, um diese irrtümliche Meinung dauernd aus der Welt zu schaffen. Der Wiederspruch, der darin zu liegen schien, dass eine Substanz, die durchaus den Charakter eines Polysaccharids trägt, dennoch viel Stickstoff enthält, fand erst viel später seine Aufklärung, als Ledderhose 18) einen amidierten Zucker, das Glykosamin, bei der Spaltung des Chitins entdeckte, und es dauerte wiederum beinahe 2 Decennien, bis man zur Erkenntnis kam, dass das Glykosamin, das bis dahin nur für eine Art vergleichendphysiologisches Kuriosum gegolten hatte, ein wichtiger Bestandteil des Moleküls zahlreicher echter Eiweisskörper sei. So fand sich denn endlich die langgesuchte Brücke, die von den Gerüstsubstanzen der Wirbeltiere zu denjenigen niedriger organisierter Lebewesen hinüberleitet.

Darstellung

2. Darstellung. Die Schwerlöslichkeit des Chitins in heissen Alkalilaugen ermöglicht ohne besondere Schwierigkeiten seine Isolierung, insbesondere die vollkommene Befreiung von beigemengten Eiweisskörpern. Zur Reindarstellung dürfte sich das Verfahren von Krawkow³s) eignen: Die Chitingebilde werden mit verdünnter Salzsäure entkalkt, sodann mit Kalilauge  $20\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  ausgekocht, mit Hülfe von Kaliumpermanganat entfärbt und sodann der Reihe nach mit heisser, schwacher Salzsäure, mit Wasser, Alkohol und Aether extrahiert. Das Chitin, das man so bereits farblos und wohl nahezu rein erhält, kann nun weiter noch unter Anwendung einer Kältemischung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung unter strenger Kühlung mit dem 10 fachen Volumen Wasser gefällt werden; der erhaltene Niederschlag wird schliesslich mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen.

Löslichkeit

3. Eigenschaften. Chitin kann tagelang mit konzentriertestem Alkali im Sieden erhalten werden, ohne sich zu verändern [C. Schmidt<sup>4</sup>)]. Dagegen wird es schon in der Kälte von konzentrierten Mineralsäuren ziemlich leicht gelöst [Payen<sup>3</sup>)]. Von konzentrierter Essigsäure wird es nicht angegriffen.

Erfolgt die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erhitzung, so erhält man eine fast farblose Lösung, aus der zunächst durch Wasserzusatz noch unverändertes Chitin gefällt werden kann. Schon nach kurzer Zeit erfolgt aber weitere Zersetzung; beim Erhitzen bräunt sich die Lösung sogleich unter Bildung

dunkel gefärbter Spaltungsprodukte [Städeler 12), Bütschli 17)].

Weit haltbarer ist die Lösung in konzentrierter Salzsäure. Die selbe enthält, wie Emmcrling durch Stickstoffbestimmungen ermittelte, noch nach eintägigem Stehen unverändertes Chitin. Krukenberg 26) behauptete allerdings, an eine wirkliche Auflösung des Chitins in konzentrierter Salzsäure sei nicht im allerentferntesten zu denken; die klare Lösung enthalte nur mehr Zersetzungsprodukte von dextrinartigem Charakter. Da aber Ledderhose 19) durch Fällung der salzsauren Lösung Präparate erhielt, die sich weder in ihrer quantitativen Zusammensetzung noch in ihrem qualitativen Verhalten von Chitin merklich unterschieden, hat man keinen triftigen Grund, daran zu zweifeln, dass das Chitin in Salzsäure thatsächlich unverändert löslich sei. Nach Ledderhose erfolgt die Spaltung durch Salzsäure in der Kälte nur sehr langsam; beim Kochen allerdings vollzieht sich der Zerfall mit grosser Leichtigkeit.

Loos 28) schrieb den unterchlorigsauren Alkalien eine lösende Wirkung auf das Chitin zu; hier dürfte es sich aber allerdings um einen Spaltungsvorgang handeln. Krukenberg 26) liess eine chlorgesättigte Kalium- oder Natriumkarbonatlösung tagelang auf Chitin einwirken und konstatierte dann in der Flüssigkeit die Gegenwart einer nicht diffusiblen, reduzierenden Zuckerart, die sich durch neutrales oder basisches Bleiacetat, nicht aber durch Phosphorwolframsäure, Gerbsäure oder Quecksilberchlorid fällbar erwies. Um Glykosamin als solches kann es

sich dabei nicht gehandelt haben, da dieses leicht diffusibel ist und von neutralem Bleiacetat nicht gefällt wird.

Chitin wird von Jodjodkalium braunrot gefärbt. Die Färbung Verhalten wird, wie das auch bei anderen Kohlehydraten der Fall ist, durch Kochsalzzusatz verstärkt; Schwefelsäure oder Chlorzink bewirken Umschlag in blau oder violett. Die Affinität des Chitins zum Jod ist eine so starke, dass eine blaue Jodstärkelösung bei Gegenwart dieser Substanz entfärbt wird [Payen 3), Städeler 12), Bütschli 17), Krawkow 33), Zander 43)].

Zander 43) kochte Krebsschalen mit konzentrierter Chlorzinklösung. Nach dem Auswaschen verhielten sich die Stücke wie gewöhnliches Chitin; sie färbten sich mit Jod nicht etwa direkt violett, sondern braun, und erst bei neuerlichem Zusatz von Chlorzink wurde die Violettfärbung bemerkbar. Das Chlorzink bewirkt also offenbar keine chemische Veränderung des Chitins.

Krawkow 38) fand, dass das Chitin je nach seiner Provenienz in seinem Verhalten gegen Jod erhebliche Verschiedenheiten zeigt. So wird z. B. das Chitin der Spinnen durch Jod gelb gefärbt; Zusatz von Schwefelsäure ruft keinen Umschlag in Violett hervor. Das "Chitin" der Seeraupe Aphrodite aculeata wiederum giebt mit Jod direkt eine intensiv violette, mit Schwefelsäure eine rote Färbung. Auch bei demselben Individuum fanden sich Unterschiede; die äusseren Tegumente von Krebsen und Insekten verhalten sich angeblich gegen Jod anders, als das Chitin der inneren Organe, u. s. w.

Krawkow 33) zieht daraus den Schluss, der Begriff Chitin entspreche nicht einem chemischen Individuum, sondern einer ganzen Gruppe von Substanzen. Auch sei das Chitin in den Chitingebilden nicht in freiem Zustande enthalten, sondern in lockerer Bindung mit Eiweisskörpern, aus welchen es durch Einwirkung schwacher Säuren und Alkalien abgespalten werde.

Nun fand aber Zander 48) dass das Chitin bei fast allen Tieren in zwei Schichten gesondert ist. Im allgemeinen geben nun die inneren Schichten der Chitingebilde, die eine zellähnliche Zeichnung besitzen, die Violettfärbung mit Jod und Chlorzink, während die äusseren, homogenen Partien sich nur braun färben. "Da die relative Dicke beider Schichten" sagt Zander, "sehr verschieden ist, so leuchtet ein, dass bei der mikrochemischen Untersuchung beide Färbungen einander je nach ihrer Intensität mehr oder weniger verdecken werden. In diesem Falle erhält man eine Mischfarbe von Rot bis Violettbraun . . . Krawkow nutzt das Auftreten der verschiedenen, vorhin zum Teil auf rein äusserliche Ursachen zurückgeführten, violetten und braunen Nüancen in der Weise aus, dass er behauptet, alle diese Zwischentöne gehören verschiedenartigen Chitinen an, wodurch natürlich eine endlose Reihe von Chitinen geschaffen wird . . . Auf Grund zahlreicher Beobachtungen kann ich einer so weitgehenden Verschiedenheit des Chitins, wie Krawkow sie annimmt, nicht zustimmen."

Hinsichtlich der analytischen Zusammensetzung des Chitins liegen nachstehende Daten vor:

Zusummen- setzung		${f c}$	H	N
	C. Schmidt <sup>4</sup> ), Chitin von Melolontha vulgaris	46,6946,800/0	6,54—6,72°/ <sub>0</sub>	6,33—6,48%
	Ders., Chitin von Atenchus sacer (Pillendreher)	_		6,57
	Ders., Chitin von Astacus fluviatilis		6,64	6,35-6,59
	" " " Hummern " " Squilla mantis		6,43—6,53 6,77	6,54 6,79
	", ", ", Squilla mantis Children-Daniell $^b$ )	46,08	5,96	_
	Fremy 1), Chitin von Crustaceen		6,6-6,7	6.5
	Péligot 11) Chitin von Seidenraupen .		6,90-7,02	6,15—8,30
	Städeler 12), Chitin von Astacus fluvia-	46.32	6.40	6,14
	tilis	40,32	<b>0,40</b>	6,267,37
	Ledderhose 19), Chitin von Crustaceen		6,14-6,96	6,96—7,049
	Sundwick <sup>21</sup> ), , , ,, ,, Araki <sup>29</sup> )	46,11—46,35	6,41 6,29—6,58	6.01-6.39

Chitinzucker

4. Glykosamin. Berthelot 10) löste Chitin in kalter konzentrierter Schwefelsäure, goss die Lösung tropfenweise in kochendes Wasser ein, neutralisierte nach einstündigem Kochen mit Kreide und engte das Filtrat ein. Er erhielt so eine kräftig reduzierende Lösung, die angeblich mit Hefe unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol in Gärung Bütschli bestimmte die Menge des Zuckers, der durch Erhitzen mit Säuren aus Chitin abgespalten wurde, und berechnete, unter der Voraussetzung, dass es sich um Dextrose handle, dass ein sehr grosser Teil des Chitinmoleküls aus Zucker bestehen müsse.

Ledderhose 18, 19) beobachtete im Jahre 1875 in Wöhler's Laboratorium in Göttingen, dass beim Kochen von Hummerschalen mit konzentrierter Salzsäure sich aus der eingedunsteten Lösung eigentümliche Krystalle abschieden, die keiner der damals bekannten Verbindungen anzugehören schienen. Er untersuchte die Substanz später unter Hoppe-Scyler's Leitung in Strassburg genauer und gelangte so zu der wichtigen Entdeckung eines amidierten Zuckers, dem der Name "Glykosamin" beigelegt wurde.

Darstellung

Zur Darstellung des salzsauren Glykosamins verfährt man salzsaura nach *Ledderhose* <sup>20</sup>) am einfachsten derart, dass man Hummerschalen Glykosamins mit verdünnter Salzsäure entkalkt und sodann mit konzentrierter Salzsäure zerkocht, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine reichliche krystallinische Ausscheidung bildet. Beim Abkühlen und Umrühren der Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Glykosamin in feinkrystallinischer Form ab. Die Krystalle werden mit Hülfe einer Saugpumpe auf einem Leinwandfilter gesammelt, mit etwas Wasser und Alkohol gewaschen, sodann wieder in Wasser gelöst. Beim Einengen der Lösung fallen erst Verunreinigungen mit etwas Gyps aus und können abfiltriert werden. Aus dem Filtrate scheidet sich das salzsaure Glykosamin in farblosen Krystallen ab. Zerkocht man das Chitin unter Zusatz von Zinn zur Salzsäure, so vermag man die Bildung schwarzer harziger Massen ganz hintanzuhalten. Nach Beseitigung des gelösten Zinnes mit Hülfe von Schwefelwasserstoff erhält man von vornherein eine schwach gefärbte Zersetzungsflüssigkeit.

Die Ausbeute ist sehr gross. Ledderhose 19) erhielt aus Hummerpanzerchitin 70-75 % Glykosamin. Sundwik 31) gelang es

Säurespaltung bis 90 % der ganzen Chitinmenge auf dem Wege der Titration in Form eines Zuckers (als Dextrose berechnet) wiederzufinden.

Das salzsaure Glykosamin krystallisiert in farblosen, harten, glänzenden monosymmetrischen Krystallen von Sandkorn- bis Erbsengrösse und deutlich süssem Geschmack. Dieselben enthalten kein Krystall- Salzsauren Glykos-Sie sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösung reagiert sauer und giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine schön dunkelblaue Lösung, die beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert wird. Reduktionsvermögen gleich konzentrierten Lösungen von salzsaurem Glykosamin und Traubenzucker ist nicht sehr verschieden (1 ccm normaler Fchling'scher Lösung erfordert zur Reduktion 5 mg Dextrose und 5,986 mg salzsaures Glykosamin). Das salzsaure Glykosamin ist fällbar durch alkoholische Kalilösung, sowie auch durch Bleiacetat unter Zusatz von Ammoniak, nicht aber durch neutrales oder basisches Blei-Mit Jodquecksilberkalium giebt es einen feinkrystallinischen Niederschlag und mit Chinin, wie auch andere Aminbasen, eine rotbraune Färbung. Die Lösung ist rechtsdrehend\*) ( $a_D = +69,54$  -70,61 nach *Ledderhose*; 70,61-74,64 nach *Wegscheider* und *Tiemann* 28), vergärt nicht mit Hefe, scheint jedoch der Milchsäuregärung zugänglich zu sein.

Wird eine Glykosaminlösung mit Natronlauge erwärmt, so färbt sie sich unter Karamelgeruch grun, rotbraun und schliesslich schwarz, während der Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten wird. Es kommt dabei zur Bildung von Milchsäure (nachgewiesen durch Ueberführung in das Zinksalz) und Brenzkatechein (nachgewiesen durch

die Eisenreaktion) [Ledderhose 18, 19, 20)].

Das salzsaure Glykosamin kann leicht durch Umlagerung mit äquimolekularen Mengen Silbernitrat und Silbersulfat in das salpetersaure bezw. schwefelsaure Salz übergeführt werden (Ledderhose).

Wird Chitin in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst und eingedampft, so erhält man bromwasserstoffsaures Glykosamin

Tiemann 28)].

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsaures Glykosamin erhielt Tiemann 28) ein Osazon, das sich als identisch mit demjenigen des Traubenzuckers erwies. Durch Behandlung des salzsauren Glykosamins mit Hydroxylamin konnte dasselbe in ein in Nadeln krystallisierendes Oxim übergeführt werden [Winterstein 40)].

Auf Grund seiner Analysen stellte Ledderhose 18) für das salzsaure COH

Glykosamin die Formel [CH · OH]4 + HCl auf. Später ist man jedoch CH, · NH,

dazu gelangt, dem Glykosamin die Strukturformel

 $CH_{2}(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_{2}) \cdot COH$ 

beizulegen [Fischer und Tiemann 8 6)].

<sup>\*)</sup> Bezüglich Birotation des Glykosamins vergl. Sundwik 44).

Freies Glykosamin Das freie Glykosamin wurde von *Ledderhose* <sup>19, 20</sup>) durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Baryt in der Kälte dargestellt und aus Alkohol in grossen Nadeln krystallisiert erhalten.

 $R.\ Breuer^{41})$  bereitete das freie Glykosamin (Chitosamin), indem er das trockene Chlorhydrat mit Diäthylamin und absolutem Alkohol schüttelte. Dabei entstand das in Alkohol und Chloroform leicht lösliche Diäthylaminchlorhydrat  $\mathrm{NH}(\mathrm{C_2H_5})_2\cdot\mathrm{HCl}$ , während sich das freie Glykosamin als ein blendend weisser, pulvriger Niederschlag abschied, der durch Waschen mit Alkohol, Chloroform und Alkoholäther ganz rein erhalten werden konnte. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen (durch Gefrieren der wässerigen Lösung nach Beckmann ausgeführt) erbrachten eine Bestätigung der Formel  $\mathrm{C_6H_{13}NO_5}$ .

Lobry de Bruyn und Alberda (2) wiederum stellten freies Glykosamin (Chitosamin) dar, indem sie das salzsaure Salz mit einer Lösung von Natriummethylat in absoluten Methylalkohol übergossen. Natriumchlorid blieb zurück, während sich die freie Base aus der methylalkoholischen Lösung auf Zusatz von trockenem Aether nach einiger Zeit

in Krystallform abschied.

Das freie Glykosamin löst sich leicht mit alkalischer Reaktion in Wasser; es ist schwer löslich in Aethyl- und in kaltem Methylalkohol, leichter in heissem Methylalkohol, aus dem es sich umkrystallisieren lässt, unlöslich in Chloroform und Aether. Die specifische Drehung der wässerigen Lösung beträgt  $a_D = +47,08-48,83^{\circ}$ . Während trockenes Glykosamin monatelang unverändert aufbewahrt werden kann, zersetzt sich die wässerige Lösung ungemein rasch. Es gelang, die freie Base in ein Acetylderivat, Oxim, Diphenylhydrazon und ein Semikarbazon überzuführen [Breuer 41)].

Lobry de Bruyn und Alberda <sup>42</sup>) beobachteten, dass sich bei längerem Stehen aus einer methylalkoholischen Lösung von freiem Glykosamin ein krystallinischer Niederschlag absetzt. Die Substanz soll angeblich identisch sein mit einer Verbindung, welche sich langsam in einer Lösung von Fruktose in methylalkoholischem Ammoniak bildet. Die Annahme einer Strukturverwandtschaft zwischen dem Glykosamin und dem Fruchtzucker scheint jedoch einstweilen keine weitere Bestä-

tigung gefunden zu haben.

Chitose

5. Nach Behandlung von salzsaurem Glykosamin mit salpetriger Säure, welche bekanntlich mit Amidoderivaten nach der allgemeinen Formel

$$R \cdot NH_2 + HNO_2 = R \cdot OH + H_2O + N_2$$

reagiert, demnach die NH<sub>2</sub>-Gruppe durch das Hydroxyl (OH) zu ersetzen vermag, konstatierte bereits *Ledderhose* das Auftreten einer rechtsdrehenden, reduzierenden, aber nicht gärungsfähigen Zuckerart. *Fischer* und *Ticmann* <sup>36</sup>) haben für dieselbe die Bezeichnung Chitose eingeführt. *Ticmann* <sup>23</sup>) nahm die Zersetzung des salzsauren Glykosamins mit den berechneten äquivalenten Mengen von Natrium-, Baryum oder Silbernitrit vor, engte die Lösung, nachdem er sie der Dialyse unterworfen hatte, zum Syrup ein, löste mit absolutem Alkohol, fällte mit Aether und erhielt so den allerdings nicht ganz stickstofffreien Zucker in Form weisser Flocken. Die Krystallisation desselben gelang nicht.

Durch vorsichtige Oxydation des salzsauren Glykosamins (Ein-Isozuckerwirkung von Salpetersäure) erhielt Ticmann 23) eine eigentümliche zwei-

COOH CH · OH ĆH ⋅ OH und der Schleimsäure basische Säure, die der Zuckersäure CH · OH CH · OH COOH

isomer ist und als Isozuckersäure bezeichnet wird. Die Säure, die aus dem Reaktionsgemisch als in Alkohol unlösliches Kalksalz isoliert und aus diesem durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Oxalsäure in Freiheit gesetzt werden kann, krystallisiert in schönen, weissen, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 1850 und ist, zum Unterschiede von der Schleimsäure, in Wasser leicht löslich. Tiemann und Haarmann<sup>29</sup>) haben die Säure einem genauen Studium unterworfen und zahlreiche ihrer Salze und Derivate (Diäthyläther, Diamid, Dianilid, Acetylverbindung etc.) analysiert. Durch Jodwasserstoffsäure wird die Isozuckersaure zu normaler Adipinsaure COOH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH reduziert. Die Isozuckersäure geht leicht unter Abspaltung von Wasser in Verbindungen der Furfurangruppe über (Brenzschleimsäure CH - CH

 $\overset{\parallel}{\mathrm{CH}}$  — COOH u. A.).

Ŏ

Analog wie man vom Traubenzucker zur einbasischen Glu-CH<sub>2</sub>OH

konsäure (CH-OH), gelangt, erhält man nach E. Fischer u. Tiemann 86)

durch Oxydation mit Brom einerseits aus Glykosamin die Chitaminsäure Chitons Bure CH, · OH Chitamin-

und andererseits aus der Chitose die Chiton-(vermutlich COOH

CH<sub>2</sub>⋅ OH säure (vermutlich (CH · OH)4). Diese letztere wird durch weitere

Oxydation in Isozuckersäure übergeführt.

Man musste natürlich erwarten, dass man mit Hülfe von salpetriger Säure die Chitaminsäure durch Umtausch der Amidogruppe gegen ein Hydroxyl in Chitonsäure überführen könne. Das ist aber nicht der Fall, man erhält vielmehr eine neue Säure, die Chitarsäure.

Auch ging die Hoffnung, eine Klärung der Sachlage durch Reduktion der Chitaminsäure zu Leucin zu erzielen, nicht in Erfüllung.

Die Frage der stereochemischen Konfiguration des Glykosamins, die mit Rücksicht auf die Erkenntnis der wichtigen Rolle desselben beim Aufbau der Eiweisskörper eine besondere Bedeutung gewonnen hat, steht demnach noch offen: "Bei einem der erwähnten Uebergänge" sagen Fischer und Tiemann³6), "findet höchst wahrscheinlich eine stereochemische Umlagerung statt, welche sonst in der Zuckergruppe sehr selten ist, aber hier offenbar durch die Anwesenheit der Amidogruppe erleichtert wird; denn auch die einzige Reaktion, welche bisher allein das Glykosamin mit den bekannten Zuckerarten verknüpfte, d. h. seine Umwandlung in Phenylglukosazon, ist nur durch Annahme einer solchen Umlagerung zu erklären."

Chitosan

6. Chitosan. Bereits Rouget 14) fand, dass wenn Chitin mit Aetzkali zu einem dicken Brei gemengt und kurze Zeit erhitzt wird, reichliche Mengen Ammoniak entweichen, während eine gelatinöse Substanz zurückbleibt, die mit Jod eine violette Färbung giebt, sich sehr leicht in schwachen Säuren löst und daraus durch Neutralisation oder durch Alkoholzusatz fällbar ist.

Ein ganz ähnliches Produkt stellte C. Fischer, sowie Araki<sup>39</sup>), unter Hoppe-Seyler's <sup>37</sup>) Leitung dar. Chitin wurde mit Aetzkali im Oelbade auf 180 o erhitzt und die mit Wasser ausgewaschene Masse durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Fällen mit Natronlauge gereinigt und analysiert.

Araki's <sup>39</sup>) Analysen ergaben die Werte C 43,58—44,09  $^{0}$ /<sub>0</sub>, H 6,54—6,76  $^{0}$ /<sub>0</sub>, N 7,43—7,68  $^{0}$ /<sub>0</sub>; er berechnete daraus C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> als Formel des Chitosans.

Als Nebenprodukt bei der Umwandlung des Chitins in Chitosan tritt Essigsäure auf. Die Menge derselben wurde ermittelt, indem sie aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze abdestilliert und in Barytwasser aufgefangen wurde; nach Beseitigung des Barytüberschusses mit Kohlensäure wurde das Baryumacetat zur Wägung gebracht.

Das Chitosan giebt zum Unterschiede von Chitin mit Jodlösung direkt eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird das Chitosan unter Bildung von Glykosamin und Essigsäure gespalten.

Araki<sup>39</sup>), der auf Grund seiner Analysen (s. o.) dem Chitin die Formel C<sub>18</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub> zuschreibt, nimmt an, dass sich der Abbau desselben auf dem Umwege über das Chitosan in folgender Weise vollziehe:

Indol Krukenberg<sup>24</sup>) behauptete, dass bei der Kalischmelze des Chitins Indol auftrete. Während er diesen Befund wohl mit Recht zunächst

auf eine Verunreinigung mit Eiweiss zurückführte, glaubte er sich später vom Gegenteil überzeugt zu haben, da Chitin auch nach tage-langem Auskochen mit mehrmals erneuerten Portionen konzentrierter Kalilauge, sowie auch nach Fällung der salzsauren Lösung mit Wasser noch diese Reaktion gab. Eine Nachprüfung dieser Angabe wäre nicht ohne Wert.

7. Aufbau des Chinins. Es ist nicht uninteressant zu verfolgen, welche Aenderungen die Vorstellungen über das Wesen und den chemischen Aufbau des Chitins im Laufe der Zeiten erfahren haben.

C. Schmidt4), der die ersten brauchbaren Chitinanalysen geliefert stellungen hat, glaubte aus denselben herauslesen zu können, dass das Chitin aus Alterer den Elementen des Muskelprimitivbundels des betreffenden Tieres aber da unter Anlagerung eines Kohlehydrates entstehe. Dagegen erklärte Wesen des Aucrbach<sup>8</sup>) schlechtweg, das Chitin sei "nichts anderes, als die isolierte Substanz ausgetrockneter, festgewordener, tierischer Zellmembranen."

Péligot 11) behandelte Chitin tagelang mit Kupferoxydammoniak in der Kälte; es ging ein wenig Substanz in Lösung, die sich auf Zusatz von Salzsäure in Form eines gelatinösen Niederschlages abschied und angeblich mit Jod und Schwefelsäure Blaufärbung gab. Péligot zog daraus den Schluss, das Chitin sei ein Gemenge von Cellulose mit einem Eiweisskörper. Thatsächlich dürfte dasjenige, was Péligot mit Schweitzer's Reagens lösen konnte, im wesentlichen nichts anderes gewesen sein, als ein beigemengter Eiweissrest (s. u. Chitin der Mollusken). Bereits Städeler 12) betonte, dass man keine Spur von Cellulose aus Chitin mit Kupferoxydammoniak extrahieren könne.

Städeler 12) gelangte zur Vorstellung, das Chitin sei ein Glykosid. Er stellte die Hypothese auf, das Chitin der Crustaceen entstehe in der Art, dass "Gummi" sich einerseits mit Milchsäure, andererseits mit Ammoniak vereinige. Der ersteren sollte gleichzeitig im Organismus die Aufgabe zufallen, die Krebssteine im Magen zu lösen und so den Kalkvorrat mobil zu machen; das Ammoniak sei ein Stoffwechselprodukt der Crustaceen, von dessen reichlicher Produktion man sich durch Beobachtung lebender Krebse in engem Raume leicht überzeugen könne.

C. Schmidt 1) hatte beobachtet, dass das Chitin sowohl bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure als auch bei der trockenen Destillation reichliche Mengen von Essigsäure liefert. Ledderhose 19) vermochte dies zu bestätigen; er gab der Meinung Ausdruck, die Säurespaltung des Chitins, dem er die Formel C15H26N2O10 zuschrieb, vollziehe sich nach der Gleichung

$$C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 3H_2O = 2C_6H_{13}NO_5 + 3CH_3 \cdot COOH.$$

Diese Formel ist aber unmöglich, denn sie enthält, infolge eines Versuche Irrtums, rechts und links nicht die gleiche Anzahl von Atomen. Aufstellung Schmiedeberg 32) meint, die Auffassung von Ledderhose, derzufolge das Chitin bei der Spaltung in 2 Moleküle Glykosamin und 3 Moleküle formel Essigsäure zerfalle, sei immerhin ganz zutreffend; das Chitin sei wahrscheinlich eine Acetylessigsäureverbindung des Glykosamins und die Formel müsse richtig lauten:

# $C_{18}H_{30}N_2O_{12}+4H_2O=2\left(C_6H_{13}NO_5\right)+3CH_3\cdot COOH$ Chitin Glykosamin Essigsäure

wobei die von Araki<sup>39</sup>) berechnete Chitinformel (s. o.) zur Anwendung

gelangt.

Sundwik 21) sprach die Meinung aus, das Chitin sei kein Glykosid, denn man könne es immerhin lange Zeit mit verdünnten Säuren oder starken Alkalien kochen, ohne dass es sich merkbar zersetzt, während Glykoside bei gleicher Behandlung leicht Zucker abspalten. Auch bezeichnete Sundwik die Ansicht Ledderhose's, derzufolge die Essigsäure aus dem Chitin durch einen einfachen Hydrationsprozess entstehen soll, als unzutreffend. Bei der Spaltung des Chitins mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie auch beim Schmelzen mit Kali entsteht allerdings Essigsäure, daneben aber auch Buttersäure und Ameisensäure; dieselben Produkte erhalte man auch bei analoger Behandlung von Kohlehydraten. Sundwik meint daher, man habe keinen Grund, anzunehmen, dass derartige Komplexe im Chitinmolekül präformiert seien; es handle sich vielmehr um sekundäre Spaltungs-Er hält das Chitin, aus dem er durch Spaltung bis 90% produkte. eines Zuckers\*) gewinnen konnte, für ein reines Aminderivat eines Kohlehydrates von der allgemeinen Formel n (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>) und er vermutet, die Spaltung des Chitins, für das er die Zusammensetzung C<sub>60</sub>H<sub>100</sub>N<sub>8</sub>O<sub>38</sub> berechnet, vollziehe sich nach der Gleichung

$$C_{60}H_{100}N_8O_{38} + 14 H_2O = 8 C_6H_{13}NO_5 + 2 C_6H_{12}O_6.$$

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist trotz der zahlreichen, mit grosser Sorgfalt ausgeführten Analysen nicht nur die Konfiguration des Chitinmoleküls unbekannt, sondern auch seine empirische Formel durchaus zweifelhaft und dies umsomehr, als für die Molekulargrösse desselben jeder Anhaltspunkt fehlt.

Als ein wesentlicher Fortschritt in dieser Frage ist eine aus jüngster Zeit stammende Untersuchung von Sigmund Fränkel und Agnes Kelly 45) zu bezeichnen. Dieselben lösten Chitin in Schwefelsäure (70 %), liessen 2--3 Tage lang stehen und gossen dann die Zersetzungsflüssigkeit in eiskaltes Wasser ein. Die von unzersetztem Chitin abgetrennte, stark reduzierende Lösung wurde nunmehr durch Baryt von Schwefelsäure, durch Ammoniumkarbonat von Baryt befreit, im Vakuum eingeengt und mit Alkoholäther gefällt. Aus dem Filtrate krystallisierte eine Substanz in schönen Nadeln, die alkalische Kupferoxydlösung kräftig reduzierte, jedoch keine Phenylhydrazinverbindung gab und durch die Analyse als Monoacetyl-Chitosamin CH<sub>2</sub>OH-(CH·OH)<sub>8</sub>-CH·NH-COH

| erkannt wurde. Der Vergleich  $CO \cdot CH_a$ 

mit (am Stickstoff acetyliertem) sythetischem Monoacetylchitosomin, das von R. Breuer<sup>41</sup>) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freies Chitosomin in methylalkoholischer Lösung dargestellt worden war, ergab die Identität beider Verbindungen.

Die genannten Autoren glauben unter den Spaltungsprodukten

<sup>\*)</sup> Das Glykosamin wurde titrimetrisch bestimmt und als Dextrose berechnet.

des Chitins auch ein Monoacetyldichitosamin gefunden zu haben. "Aus den bis nun vorliegenden Untersuchungen", sagt Fränkel<sup>45</sup>), "lässt sich der Schluss ziehen, dass die Grundlage des Chitins Acetyl-n-Chitosamin ist und die Auffindung des Acetyldichitosamins zeigt, dass das Chitin und Chitosan keineswegs die angenommene einfache Zusammensetzung besitzen, sondern vielmehr höher zusammengesetzte, stickstoffhaltige, am Stickstoff acetylierte, respektive mit Acetylessigsäure verbundene Polysaccharide sind, deren Analogie mit Stärke und Glykogen sich auch in der Jodreaktion kundgiebt, welche den tieferen Spaltungsprodukten, den Monosen und Biosen fehlt. Es wird daher die Formel des Chitins zu vervielfachen sein."

8. Ueber die Entstehung des Chitins ist zwar viel geschrieben Bildung des und gesprochen worden, doch handelt es sich dabei fast durchwegs Chitins um Hypothesen ohne experimentellen Untergrund. Von Interesse ist die Feststellung von Chatin 34), derzufolge das Chitin nicht, wie ältere Autoren annahmen, im flüssigen Zustande von der Epidermis ausgeschwitzt wird, um in Berührung mit der Luft zu einer festen Decke zu erstarren; es scheint sich vielmehr in Wirklichkeit nicht um einen Sekretionsvorgang zu handeln, sondern um eine eigentümliche Metamorphose von Zellprotoplasma zu Chitin.

Zur Zeit der Häntung findet in den Geweben des Krebses im allgemeinen und speciell auch im Panzer eine hochgradige Glykogenanhäufung statt [Kirch 30), Krawkow 33)]. Damit ist natürlich noch nicht gesagt, dass das Glykogen für die Chitinbildung eine histogenetische Bedeutung besitze. Kirch<sup>83</sup>) vermag sich mit der Vorstellung, dass das Glykogen direkt an der Chitinbildung beteiligt sei, nicht zu befreunden; er vermntet vielmehr, das Chitin entstehe durch Eiweissspaltung, wobei angeblich Glykogen als Nebenprodukt auftreten und teils zur Regeneration von Eiweiss verbraucht, teils als Reservematerial aufgespeichert werden soll.

Diese Auffassung erscheint wenig plausibel. Für einen chemischen Vorgang, bei dem einerseits Chitin, also ein amidiertes Kohlehydrat, aus Eiweiss entsteht und dabei noch Glykogen als "Nebenprodukt" auftritt, fehlt doch wohl jede Analogie. Dass unter gewissen physiologischen Verhältnissen das Eiweiss so zerfallen könne, dass der grösste Teil seines Kohlenstoffes in Form von Zucker zum Vorschein kommt, kann allerdings nicht bestritten werden. Lassen doch z. B. die Versuche von Minkowski und v. Mering über Pankreas- und Phloridzindiabetes keine andere Deutung zu.

Nachstehende Vermutungen hinsichtlich der Bildungsweise des Chitins dürften wohl am nächsten liegen: Man könnte sich einerseits vorstellen, dass das Eiweiss der Chitinbildungszellen, ebenso wie die meisten Eiweisskörper des tierischen Organismus, Glykosamin in seinem Moleküle einschliesse und dass bei der Umwandlung des Protoplasmas zu Chitin dieser Komplex abgespalten und zu Chitin umgeformt werde. Ebenso berechtigt wäre aber andererseits die Vorstellung, dass stickstofffreies Kohlehydrat, aus den Glykogenvorräten stammend, sich mit stickstoffhaltigen Eiweissspaltungsprodukten (z. B. Ammoniak, Amidosäuren oder Säureamiden) auf irgend eine Weise synthetisch vereinige. Selbstverständlich könnten auch noch andere Hypothesen aufgestellt werden; man kann

aber wohl auf das Ausspinnen derselben um so eher verzichten, als irgend welches Thatsachenmaterial zur Prüfung derselben einstweilen nicht zur Verfügung steht.

9. Verbreitung des Chitins. Hinsichtlich des Vorkommens von Chitin bei den verschiedenen Klassen tierischer Organismen ist zunächst seine allgemeine Verbreitung innerhalb des Tierkreises der Arthropoden zu betonen. Bereits Lchmann 6) hat darauf hingewiesen, dass bei Insekten nicht nur die Epidermoidalgebilde aus Chitin bestehen, sondern auch die Stützsubstanz der Tracheen und dass auch der Darm von einer Chitinschicht ausgekleidet ist. Man kann durch Behandlung mit Kalilauge alle diese Gewebsteile deutlich zur Anschauung bringen \*).

Chitin bei Mollusken

Das Chitin ist jedoch keineswegs auf den Tierkreis der Arthrepoden beschränkt. Bei den Mollusken wurde es, wie es scheint, zuerst von Froriep 47) und zwar in der Sepienschulpe aufgefunden. Halliburton 52, 55) führte in exakter Weise den Nachweis desselben in den gleichen Gebilden, sowie auch in der sogen. Leber von Limulus (Molluskenkrebs). Das Vorkommen von Chitiu in der Leber mag auf den ersten Blick überraschen; vergegenwärtigt man sich aber, dass die "Leber" der Arthropoden als ein Agglomerat von Darmausstülpungen anzusehen ist, so hat, dem oben Gesagten zufolge, der Befund nichts Befremdendes mehr.

Krukenberg 58) hat das Chitin aus den Schulpen des Tintenfisches (Sepia) und des Kalmars (Loligo) analysiert. Er fand nachstehende Werte:

	Loligo	Sepia
$\mathbf{C}$	46,14, 46,30°/ <sub>0</sub>	46,57
H	6,53, 6,42	6,39
N	6,81, 7,35	7,37

Durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure erhielt er daraus 85% salzsaures Glykosamin. Ueber das Vorkommen von echtem Chitin bei Mollusken kann also kein Zweifel bestehen\*\*).

Ambronn 56) behauptete, aus Sepienschulpen Cellulose dargestellt zu haben. Er extrahierte die entkalkten Gebilde mit Kupferoxydammoniak und erhielt nun durch Ansäuren der Lösung einen Niederschlag, der mit Jod und Chlorzink Violettfärbung gab und den er daher für Cellulose hielt.

Die Richtigkeit dieses Befundes wurde von Krawkow 35) und von Zander 43) angezweifelt. Die Vermutung des letzteren, es handle sich einfach um Verunreinigungen mit Cellulose, von der Berührung des Präparates mit Leinwand oder Filtrierpapier herrührend, war allerdings nicht zutreffend. Dagegen ist es F. N. Schulz 59) gelungen, den Thatbestand in befriedigender Weise aufzuklären: Die Sepienschulpe enthält nämlich reichliche Mengen eines Eiweisskörpers, der durch direkte Extraktion mit Alkali nicht beseitigt werden kann, wohl aber nach voraus-

schulpen bestünden aus "besonders reinem Conchiolin".

<sup>\*)</sup> Nach Griffith (Compt. rend. 115, 1892, p. 562-563) soll auch die Nervensubstanz von Insekten und Crustaceen eine chitinartige Verbindung, das "Neurochitin", enthalten (C 50,21, H 7,64, N 4,86%).

\*\*) In einer früheren Publikation hatte Krukenberg 50 behauptet, die Loligo-

gegangenem Entkalken mit Salzsäure von Schweitzerschem Reagenz aufgenommen wird. Wird nun die Lösung mit Säure neutralisiert, so fällt eine Kupfereiweissverbindung aus, und diese war es, welche Ambronn 56) irrtümlicherweise für Cellulose gehalten hat.

Winter 57) behauptet, die Schale mancher Muscheln, z. B. der Flussperlmuschel, werde durch einen Chitinüberzug gegen die kalklösende Wirkung des Wassers geschützt. Auf welche Reaktionen sich aber hier die Chitindiagnose stützt, ist der Mitteilung nicht zu entnehmen.

Anschliessend sei bemerkt, dass die harten, nach Art eines Papageienschnabels geformten Kiefern der Cephalopoden nach Neri 58) nicht aus Chitin, sondern aus keratinartiger Substanz bestehen. Allerdings ist die gegebene Charakteristik mangelhaft.

Bereits Hilger 16) hat die Schalen der in vielfacher Hinsicht rätsel-Chitin bei Brachiohaften Brachiopoden (Armfüssler) untersucht; er vermisste bei Lingula Chitin und glaubte dafür Chondrin gefunden zu haben (s. u.). Bryozoen Schmiedeberg 51) dagegen erkannte, dass die durch Salzsäure entkalkten, Würmern durch Kalilauge von einer albuminoiden Substanz befreiten Schalen von Lingula anatina alle Eigenschaften des Chitins besitzen.

Was die Bryozoen (Moostierchen) betrifft, erhielt Zander 43) nach Reinigung der Gerüstsubstanz von Plumatella mit Wasser, Natronlauge, Salzsäure, Kaliumpermanganat und Alkohol einen stickstoffhaltigen, schwefelfreien Rückstand, der sich mit Jod und Chlorzink nur braun, nicht violett färbte. "Durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure", bemerkt Zander, "erhielt ich ein durch Krystallform, Löslichkeit, Reduktion etc. gut charakterisiertes salzsaures Glykosamin, das beim Kochen mit Natronlauge reichlich Ammoniak und Karamelgeruch entwickelte." Auch Kräpelin 52) giebt an, die Gallertcuticula von Pectinatella magnifica, eines Bryozoen, müsse als Chitin aufgefasst werden.

Wenn Ehlers 15) die (überdies in heisser Kalilauge lösliche) Oberhaut eines Gephyreen (Priapulus) als "Chitin" bezeichnet, so ist das eine ganz willkürliche Terminologie. Ueberhaupt liessen sich aus der morphologischen Litteratur zahlreiche Beispiele missbräuchlicher Anwendung des in chemischer Hinsicht doch ganz scharf präzisierten Begriffes "Chitin" anführen.

Ob Krawkow 83) und Zander 45) im Rechte sind, wenn sie das Vorkommen von Chitin bei Würmern behaupten, (z. B. in den Eihüllen der Ascariden, den Haaren von Aphrodite aculeata, den Kopfanhängen mancher Chätopoden) ist den dürftigen Daten nicht zu entnehmen.

10. Zum Schlusse mögen nach einer sonderbaren, von Griffith 35) beschriebenen Substanz einige Worte gewidmet werden. Griffith hat die Tegumente verschiedener Schmetterlingspuppen (Pierisarten u. a.) lange Zeit mit Natronlauge gekocht und den Rückstand mit angesäuertem Wasser, destilliertem Wasser, Alkohol und Aether erschöpft, mit konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung durch viel Wasser gefällt.

Griffith berechnet aus der Analyse des so erhaltenen "Pupins" die Formel C14H20N2O5 und behauptet, die Substanz zerfalle, lange Zeit mit starken Mineralsäuren gekocht, nach der Gleichung

## $C_{14}H_{20}N_{2}O_{5} + 3H_{2}O = 2C_{6}H_{13}NO_{2} + 2CO_{2}$

in Leucin und Kohlensäure.

Berechnet man aus obiger Formel die prozentische Zusammensetzung des Pupins, so ergiebt sich etwa  $C = 56.7 \, ^{\circ}/_{o}$ ,  $H = 6.6 \, ^{\circ}/_{o}$ ,  $N = 9.4 \, ^{\circ}/_{o}$ ,  $O = 27.3 \, ^{\circ}/_{o}$ . Die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff deuten auf ein Albuminoid; der Stickstoffgehalt ist allerdings auffallend klein. Auch das Auftreten von Leucin bei der Säurespaltung weist auf einen Eiweisskörper hin. Jedenfalls liegt gar kein Grund vor, daran zu zweifeln, dass es sich um eine hochmolekulare Substanz handle; auch ist es wohl wahrscheinlicher, dass Griffith andere Spaltungsprodukte übersehen habe, als dass der Zerfall sich glatt zu Leucin und Kohlensäure vollzieht.

Immerhin ist aber die Thatsache, dass Schmetterlingspuppen als Hüllsubstanz kein Chitin, sondern anscheinend ein Albuminoid produzieren, beachtenswert und würde dieses eine nähere Untersuchung verdienen, wobei insbesondere auf das Auftreten oder Fehlen von Kohlehydratkomplexen bei der Säurespaltung sorgfältig zu achten wäre.

#### Litteratur.

1) A. Odier, Mémoire sur la composition chimique des parties cornées des Insectes. Mém de la Soc. d'Hist. natur. de Paris, 1, 1823, p. 35-38.

2) Lasseigne, Ueber die Hautgewebe der Insekten verschiedener Ordnungen. Journal für prakt. Chemie, 29, 1843, p. 323 - 326. Compt. rend., 16, 1873, p. 1087.

3) Payen, Propriétés distinctives entre les membranes végétales et les enveloppes des in-

sectes et des crustacés. Compt. rend., 17, 1843, p. 227—231.
4) C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der Wirbellosen. Braunschweig, F. Vieweg,

1845. Annalen der Chemie u. Pharm., 54, 1845, p. 298-311.
5) Children u. Daniell, Todd's Cyclop. of anat. and physiology, 2, p. 882 (citient nach Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 2, p. 222).

6) C. G. Lehmann, Lehrbuch d. physiol. Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, p. 382-383. Leipzig

7) E. Frémy, Recherches chimiques sur les os. Annales de Chimie et de Phys. (3), 43, 1855, p. 93-96.

8) L. Auerbach, Ueber die Einzelligkeit der Amöben. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie,

7, 1856, p. 419.
9) Schlossberger, Zur näheren Kenntnis der Muschelschalen, des Byssus und der Chitinfrage. Ann. der Chemie u. Pharm., 98, 1856, p. 115-120.

10) Berthelot, Sur la transformation en sucre de divers principes immédiats contenus dans les tissus des animaux invertébrés. Compt. rend., 47, 1858, p. 227-230. Journ. de la Physiol., 2, 1859, p. 582-583.

11) Péligot, Sur la composition de la peau des vers à soie. Compt. rend., 47, 1858, p. 1034-1039.

12) G. Städeler, Untersuchungen über das Fibroin, Spongin und Chitin. Annalen der Chemie u. Pharm., 111, 1859, p. 21-28.

13) Berthelot, Sur la transformation en sucre de la chitine et de la tunicine. Ann. de Chimie et de Phys. (3), 56, 1859, p. 150.

14) Ch. Rouget, Des substances amylacées dans les tissus des animaux, spécialement des

Articulés (Chitine). Compt. Fend., 48, 1859, p. 792-795.

15) E. Ehlers, Ueber die Gattung Priapulus. Zeitschr. f. wiss. Zool., 11, 1862, p. 218.

16) Hilger, Ueber die chemische Zusammensetzung der Schalen und einige Weichteile

lebender Brachiopoden. Journ. f. prakt. Chemie, 102, 1867, p. 418-424. 17) O. Bütschli, Einiges über das Chitin. Reichert u. Du Bois-Reymond's Arch. f. Asst. u. Physiol., 1874, p. 362-370.

18) Ledderhose, Ueber salzsaures Glykosamin. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 9, 1876, p. 1200-1201.

19) — Ueber Chitin und seine Spaltungsprodukte. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 2, 1878 -1879, p. 213-227.

- 20) Ledderhose, Ueber Glykosamin. Ibid., 4, 1880, p. 139-159.
- 21) E. Sundwik, Zur Konstitution des Chitins. Zeitschrift f. physiol. Chemie, 5, 1881, p. 385-394.
- 22) Vitzou, Recherches sur la structure et la formation des téguments chez les Crustacés décapodes. Arch. de Zool, expérim. 10, 1882, p. 451.
- 23) F. Tiemann, Einiges über den Abbau von salzsaurem Glykosamin. Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., 17, 1884, p. 241-251.
- 24) Krukenberg, Ueber das Zustandekommen der sogen. Eiweissreaktionen. Jenaische Zeitschrift f. Naturwiss., 19 (N. F. 12), Supplement, 1885, p. 130 u. 144. 25) Loos, Neue Lösungsmittel des Chitins. Zool. Anzeiger, 8, 1885, p. 330-334 (citiert
- nach Zool. Jahresber., 1885). 26) Krukenberg, Die angebliche Löslichkeit des Chitins. Zeitschr. f. Biol., 22 (N. F. 4),
- 1886, p. 480-488. 27) - Vergl. physiol. Vorträge, 1886, p. 199-204. Vergl. auch: Vergl. Studien, 1. Reihe,
- 5. Abt., p. 82. Zool. Anzeiger, 1882, p. 402. 28) F. Tiemann, Ueber Glykosamin. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 19, 1886, p. 49
- 29) u. R. Haarmann, Ueber Isozuckersäure. Ibid., 19, 1886, p. 1257—1281.
- 30) Kirch, Das Glykogen in den Geweben des Flusskrebses. Inaug.-Diss. Bonn, 1886.
- 31) R. Irvine u. G. S. Wooldhead, Secretion of lime by animals. Proc. roy. Soc. Edinburgh, 16, 1889, p. 324-354.
- 32) O. Schmiedeberg, Ueber die chemische Zusammensetzung des Knorpels. Arch. f. exp. Pathol., 28, 1891, p. 395.
- 33) N. P. Krawkow, Ueber verschiedene Chitine. Zeitschr. f. Biol., 29 (N. F. 11), 1892, p. 177-198.
- 34) Chatin, Sur l'origine et la formation du revêtement chitineux chez les larves de Libellules. Compt. rend., 114, 1892, p. 1135-1138.
- 35) Griffith, La Pupine, nouvelle substance animale. Compt. rend., 115, p. 320-321.
- Bull. Acad. roy. Belg. (3), 24, 1892, p. 592.
  36) E. Fischer u. F. Tiemann, Ueber das Glykosamin. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 27, 1894, p. 138-147.
- 37) F. Hoppe-Seyler, Ueber Chitin und Cellulose. Ibid., 27, 1894, p. 3329-3331.
- 38) Ueber Umwandlungen des Chitins. Ibid., 28, 1895, p. 82.
- 39) T. Araki, Ueber das Chitosan. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 20, 1895, p. 498-510.
- 40) E. Winterstein, Ueber das Oxim des salzsauren Glukosamins. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 29, 1896, p. 1392—1393.
- 41) R. Breuer, Ueber das freie Chitosamin. Ibid., 31, 1897, p. 2193-2200.
- 42) Lobry de Bruyn u. Alberda, Ueber das freie Chitosamin. Ibid., 31, 1897, p. 2476 -2477
- 43) Zander, Vergleichende und kritische Untersuchungen zum Verständnis der Jodreaktion des Chitins. (Zool. Inst. Erlangen.) Pflüger's Archiv f. Physiol., 66, 1897, P. 545-573
- 44) E. E. Sundwik, Notiz, betreffend die Birotation des Chitosamins. Zeitschr. f. phys.
- Chemie, 34, 1901, p. 157. 45) S. Frānkel u. A. Kelly, Beiträge zur Konstitution des Chitins. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, 110, Abt. II1, 1901, Dez.
- 46) A. Valenciennes, Recherches sur la structure et la nature du tissu élémentaire des cartilages. Compt. rend., 19, 1844, p. 1146-1147.
- 47) Froriep, Bindesubstanz bei wirbellosen Tieren. Pflüger's Archiv f. Physiol., 5, 1872, p. 320.
- 48) F. Hoppe-Seyler, Ueber das Vorkommen von leimgebendem Gewebe bei Avertebraten. Mediz.-chem. Untersuchungen, Heft 4, 1871, p. 586.
- 49) Krukenberg, Conchiolin-Tryptokollagen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abtlg., 1881, p. 21-28.
- 50) Fortgesetzte Untersuchungen über conchiolinartige Stoffe. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., 1882, p. 58.
- 51) O. Schmiedeberg, Ueber die chemische Zusammensetzung der Wohnröhren von Onuphis tubicola. Mitteil. der zool. Station in Neapel, 3, 1882, p. 391-392.
- 52) W. D. Halliburton, On the chemical composition of the Cartilago, occurring in certain Invertebrate animals. Proc. roy. Soc. London, 38, p. 75-76. Journ. Micr. Science (N. S.), 25, 1885, p. 173-181.
- 53) Krukenberg, Ueber das Conchiolin und das Vorkommen des Chitins bei Cephalopoden. Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., 18, 1885, p. 989-993.

- 54) Kräpelin, Die deutschen Süsswasserbryozoen. Abh. d. Naturw. Vereins Hamburg, 10, p. 168 (cit. nach Zool. Jahresber., 1887).
- 55) W. D. Halliburton, Berichtigung. Ber. d. deutsch. chem. Ges., 18, 1885, p. 1414.
   56) H. Ambronn, Cellulose-Reaktion bei Arthropoden und Mollusken. Mitteil. der zool. Station Neapel, 9, 1890, p. 475—478.

57) W. Winter, Ueber Chitineinlagerungen in Muschelschalen. Ber. des naturw. Vereins Regensburg, 5, 1896, p. 1-24.

58) F. Neri, Osservazioni chimiche ed istologiche sui becchi dei Cephalopodi etc. Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, 10, 1896, p. 56—61 u. 118—120.

59) F. N. Schulz, Kommt in der Sepia-Schulpe Cellulose vor? Zeitschr. f. phys. Chemie, 29, 1900, p. 124-128.

### VI. Ueberblick.

Kollagen

1. Es dürfte sich empfehlen, anschliessend einen Streifblick auf die Gerüstsubstanzen der Wirbeltiere zu werfen und sie mit denjenigen

niederer Lebewesen zu vergleichen.

Im Vordergrunde steht hier das Kollagen (die leimgebende Substanz), der Hauptbestandteil des Bindegewebes, der Sehnen und des organischen Substrates der Knochen. Seine Zusammensetzung ist nach Hofmeister 1) (Zeitschr. f. physiol. Chemie, 2, p. 322) C 50,69%, H 6,17  $^{\circ}/_{0}$ , N 17,97  $^{\circ}/_{0}$ ; auch enthält es Schwefel (0,2-0,7). Bei andauerndem Kochen geht es in Leim (Glutin) über, eine durchsichtige Substanz, die sich in heissem Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit löst; eine ausreichend konzentrierte Lösung gesteht beim Erkalten. Kollagen ist unlöslich in Wasser, Neutralsalzlösungen, verdünnten Säuren und Alkalien, wird jedoch von verdauenden Fermenten angegriffen. Bei der Säurespaltung liefert es Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, viel Glykokoll (Leimzucker), dagegen kein Tyrosin. Dem Fehlen des Tyrosins entsprechend giebt es weder die Millon'sche, noch die Xanthoproteïnreaktion in ausgeprägter Weise. Auch Indol und Skatol werden unter den Spaltungsprodukten vermisst. Doch sind aromatische Komplexe zweifellos vorhanden; Maly erhielt durch Oxydation von Leim Benzoësäure, Selitrenny durch bakterielle Spaltung Phenylpropionsäure  $C_6H_5$ 

und Spiro in allerjüngster Zeit durch ein eigen-CH<sub>2</sub> — CH<sub>2</sub> — COOH

artiges Verfahren\*) Zimmtsäure  $\begin{array}{c} {\rm C_6H_5} \\ | \\ {\rm CH} = {\rm CH} - {\rm COOH} \end{array}$ , die als Abkömm-

 $C_6H_5$  ling des Phenylalanins | angesehen werden darf.  $CH_2-CH(NH_2)-COOH$ 

Auch basische, durch Phosphorwolframsäure u. dgl. fällbare Produkte (Arginin, Lysin) treten bei der Spaltung auf.

<sup>\*)</sup> Vergl. K. Spiro, Die aromatische Gruppe des Leims (aus d. physiol. chem. Inst. zu Strassburg), Hofmeister's Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol., Bd. 1, 1901, p. 339-350.

Eine Leimlösung wird weder von Mineralsäuren noch von der Mehrzahl der Schwermetallsalze gefällt, wohl aber von Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Salzsäure, sowie von den sogenannten Alkaloïdreagentien (Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure etc.).

Es scheint niemals gelungen zu sein, eine zuckerartige Substanz unter den Spaltungsprodukten des Kollagens mit Sicherheit nachzuweisen\*); wenngleich die Frage noch nicht erledigt sein dürfte, kann man doch wohl behaupten, dass leicht abspaltbare Kohlehydratgruppen beim Aufbau des Kollagenmoleküls keinesfalls eine hervorragende Rolle spielen.

2. Auch das Knorpelgewebe enthält Kollagen; daneben ist aber eine eigenartige Säure, die Chondroitinschwefelsäure (Mörner, Schmiedeberg) bei dem Aufbau der Knorpelsubstanz wesentlich beteiligt. Dieselbe liefert bei der Spaltung zunächst Schwefelsäure und Chondroitin C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>14</sub>, eine dem Gummi arabicum ähnelnde Substanz. Aus dem Chondroitin entsteht durch weitere Spaltung Chondrosin und Essigsäure. Das Chondrosin ist jedenfalls eine zu den Kohlehydraten in naher Beziehung stehende Verbindung, die wahrscheinlich COH

Der Knorpel

Es ist weiter zu bemerken, dass das Bindegewebe in mehr oder minder reichlicher Menge Mucin enthält, d. h. eine in schwachen Al-

<sup>\*)</sup> Vergl. Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper, p. 277, 1900.

kalien lösliche, durch Essigsäure fällbare Eiweisssubstanz, die reichliche Mengen eines durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren abspaltbaren Zuckers liefert. Das Mucin findet sich dort reichlich, wo sich die Bindegewebsfasern zu soliden Strängen, den Sehnen, vereinigen. Jedoch auch dort, wo das Bindegewebe infolge hohen Wassergehaltes eine gallertige Beschaffenheit annimmt, wie dies beim "em bryonalen Bindegewebe" (z. B. dem Grundgewebe der Nabelschnur) der Fall ist, treten Mukoidsubstanzen in den Vordergrund.

Glutin bei

3. Legen wir uns nun zunächst die Frage vor, ob Kollagen und Vorkommen Knorpelsubstanz (Chondrin) ausschliessliches Eigentum des Wirbel-Chondrin tierkreises sind.

In der Litteratur finden sich einige Angaben, die auf den ersten Wirbellosen Blick eine Verneinung dieser Frage zu enthalten scheinen.

So teilte Valenciennes 46)\*) mit, der Cephalopodenknorpel scheine nur Spuren von "Chondrin" zu enthalten, gebe jedoch reichlich "Leim".

Hilger 16) zerkochte die Schalen eines Brachiopoden (Lingula s. o.) tagelang mit Wasser unter Druck und erhielt eine Lösung, die er auf Grund ihrer Fällbarkeit mit Essigsäure und Alkohol, sowie ihres Verhaltens gegen Alaun als "Chondrin" ansprach. (Schmiedeberg hat, wie erwähnt, in den Tegumenten von Lingula Chitin nachgewiesen.)

Froriep 47) extrahierte Weinbergschnecken und Muscheln mit heissem Wasser und schloss aus dem Umstande, dass die eingeengten Lösungen gelatinierten und mit Essigsäure einen Niederschlag gaben, aus dem sich durch Säurespaltung ein Kohlehydrat gewinnen liess, auf die Gegenwart von Chondrin. Es braucht wohl nicht erst gesagt zu werden, dass er es thatsächlich mit Mucin zu thun hatte.

Weiters gab Hoppe-Seyler 18), ohne Mitteilung genauerer Reaktionen, an, es sei ihm gelungen, aus dem Fleische von Octopus und Sepia durch Kochen mit Wasser reichliche Mengen "gut gelatinierenden chondrinfreien Leimes" zu gewinnen.

Endlich teilte Krukenberg<sup>27</sup>) mit, dass die Kopfknorpel von Cephalopoden bei mehrstündigem Kochen mit Wasser eine "leimartige Masse von ausgezeichneter Klebekraft" geben. Diese leimgebende Substanz (Tryptokollagen) sei jedoch durch ihre leichte Verdaulichkeit auf das bestimmteste vom Kollagen unterschieden.

Ein Blick auf diese dürftigen Notizen lehrt, dass bisher in keinem einzigen Falle auch nur der Schein eines wirklichen Beweises dafür erbracht worden ist, dass echtes Kollagen bei irgend einem wirbellosen Tiere vorkomme. Ebensowenig konnte es einstweilen wahrscheinlich gemacht werden, dass zwischen den konsistenteren Stützsubstanzen niederer Organismen und den Knorpeln und Knochen der Wirbeltiere eine nahe Verwandtschaft bestehe.

<sup>\*)</sup> Die Zahlen beziehen sich auf das Litteraturverzeichnis des vorigen Kapitels (Chitin).

Bei einer Neubearbeitung dieser in biologischer Hinsicht nicht unwichtigen Frage wäre selbstverständlich zu beachten, dass der Identitätsnachweis zweier Albuminoïde nicht auf einige vieldeutige Reaktionen gestützt werden darf, sondern die Beibringung genauer Analysen, sowie insbesondere ein eingehendes Studium der Spaltungsprodukte erfordert.

4. Es wäre nun natürlich sehr verlockend, gewissermassen den Ueberblick (sit venia verbo) Grundplan zu erörtern, der der Verteilung der verschiedenen Kategorien von Gerüstsubstanzen auf die einzelnen Tierkreise zugrunde liegt. Neumeister (Lehrbuch d. physiol. Chemie, 2. Aufl., p. 461) versucht etwas dergleichen, indem er sagt:

. . . "Ein Ueberblick über die Tierreihe ergiebt, dass bei niedrig stehenden Tierformen entweder ein reines Kohlehydrat, wie die Cellulose, oder andererseits veritable Eiweisskörper bezw. resistente Albuminoïde, wie die Skeletine, als Gerüstsubstanzen Verwendung Weiter dienen derselben Funktion bei höheren Formen die esterartigen Verbindungen von eiweissartigen Stoffen mit einem Kohlehydrat, die Hyalogene, oder doch statt deren das ihnen nahestehende Chitin. Bei den Cephalopoden ist dann zuerst das Kollagen neben Mucin und Chitin zu finden. Letzteres verschwindet zwar als solches bei den Wirbeltieren, ist aber doch in der Chondroitinschwefelsäure des echten Knochengewebes enthalten. Die höchste Stufe der Entwickelung der Stützgewebe wird durch die Knochensubstanz repräsentiert. Diese ist nicht einmal allen Wirbeltieren eigen, indem sie den Knorpelfischen und dem Amphioxus fehlt.

Eine sehr ähnliche Reihenfolge ergiebt sich, wenn man die Stadien der Entwickelung eines Embryos verfolgt. Zuerst findet sich das aus Mucin bestehende, aber des Kollagens entbehrende schleimige Bindegewebe, welches weiterhin teilweise in Knorpelsubstanz übergeht, während sich dieses endlich bis auf die genannten Knorpelgebilde in Knochensubstanz umwandelt."

So ansprechend nun zweifellos die Vorstellung wäre, dass im Aufbau der tierischen Gerüstsubstanzen ein allmählicher Uebergang von reinen Kohlehydraten über zuckerreiche stickstoffhaltige Verbindungen zu den echten Eiweisskörpern verfolgt werden könne, sobald man von den niedersten zu den höchst organisierten Tierformen aufsteigt, und so sehr uns die Erkenntnis befriedigen müsste, dass dieser Uebergang gewissermassen ein Abbild in jenen Veränderungen findet, die sich während der Entwickelung des Wirbeltierembryos vollziehen, so muss doch betont werden, dass eine nüchterne Betrachtung des vorliegenden Thatsachenmaterials keineswegs zu einer Bestätigung dieses vermeintlichen biologischen Gesetzes führt.

Gehen wir die einzelnen Tierkreise, von den Protozoen aufsteigend, in diesem Sinne und etwa in jener Reihenfolge durch, wie sie z. B. Claus in seinem bekannten Lehrbuche aufgestellt hat, so ergiebt sich folgender Ueberblick:

Spongien: Albuminoïde (Spongin)

Cölenteraten: Albuminoïde (Corneïn u. dergl.)

Echinodermen: Albuminoïde

Würmer: Kohlehydratartige, stickstoffhaltige Verbindungen (z. B. Onuphin, Spirographin, Echinokokkenhyalin) neben Albuminoïden

Arthropoden: Kohlehydratartige stickstoffhaltige Verbindungen (Chitin)

Mollusken: Albuminoïde (Conchiolin), daneben ausnahmsweise auch Chitin

Bryozoen: Chitin Brachiopoden: Chitin

Tunicaten: stickstofffreie Kohlehydrate (Cellulose)

Wirbeltiere: Albuminoïde (Kollagen), daneben namentlich auf niederer Entwickelungsstufe kohlehydratartige, stickstoffhaltige Verbindungen (Chondroitinschwefelsäure).

Bei naiver Betrachtung dieser Tabelle wird man wohl eingestehen müssen, dass die vorliegenden thatsächlichen Beobachtungen auf diesem Gebiete in ihrer gegenwärtigen Unvollkommenheit eine Ableitung der diesen Erscheinungen zu Grunde liegenden biologischen Gesetze einstweilen nicht zulassen. Ist erst einmal die physiologische Chemie so weit fortgeschritten, dass sich die scheinbare Monotonie der "Albuminoïde" für den geschärften Blick in jene Mannigfaltigkeit von Erscheinungen aufgelöst hat, die zu vermuten man alle Ursache hat, so wird sich in ungezwungener Weise Gleiches mit Gleichem gruppieren lassen, und es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass dann auch die Entwickelungsgeschichte dabei auf ihre Rechnung kommen werde.

### IX. ABSCHNITT.

# Die Farbstoffe der Gewebe.

Eine Zusammenfassung unserer Kenntnisse in Bezug auf die Pigmente niederer Tiere ist keine allzu leichte Aufgabe. Das vorliegende Material ist sehr umfangreich, und es kann sicherlich nicht wunder nehmen, dass dem so sei. Denn die bunte Farbenfülle der niederen Lebewesen, die Land und Meer bevölkern, ist unerschöpflich und die Naturforscher vermochten begreiflicherweise der Versuchung nicht zu widerstehen, das materielle Substrat all dieser Farbenpracht, die Pigmente, näher zu untersuchen.

Ueberblickt man die Summe des Gewonnenen zunächst nur mit den Augen des Chemikers, so ist der Gesamteindruck alles andere eher als befriedigend. Substanzen, die den Anforderungen der Chemie entsprechend untersucht, d. h. in reinem Zustande dargestellt, analysiert und hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues einigermassen aufgeklärt sind, wird man hier selten finden. Die leidige Schwierigkeit der Beschaffung genügenden Versuchsmaterials, welche bei den Problemen der vergleichenden chemischen Physiologie immer und immer wieder hindernd zutage tritt, macht sich nirgendswo so unangenehm bemerkbar, wie bei der Untersuchung der Pigmente. Die absolute Menge einer Substanz, welche den Tegumenten eines selbst grösseren Lebewesens das leuchtendste Kolorit erteilt, genügt allerdings, um ein Extraktionsmittel zu färben und die Feststellung der optischen Eigenschaften der Lösung zu ermöglichen; sie genügt allenfalls auch zur Prüfung des Verhaltens gegen Lösungs- und Fällungsmittel, sowie gegen zerstörende Agentien. Sobald es sich aber darum handelt, die isolierte Substanz auf die Wagschale und zur Analyse zu bringen, machen sich die oft unüberwindlichen Schwierigkeiten der Beschaffung ausreichenden Versuchsmaterials geltend.

Es giebt jedoch auch noch ein zweites Moment, das geeignet ist, dem Chemiker das Kapitel der Pigmente wenig sympathisch erscheinen zu lassen. Es lässt sich nicht leugnen, dass manche Autoren auf diesem Gebiete nach der Devise handelten:

"Nur muss man sich nicht allzu ängstlich quälen; Denn eben wo Begriffe fehlen, Da stellt ein Wort zur rechten Zeit sich ein. Mit Worten lässt sich trefflich streiten, Mit Worten ein System bereiten. An Worte lässt sich trefflich glauben, Von einem Wort lässt sich kein Jota rauben." Und so geschah es denn, dass auf diesem Gebiete eine üppige Terminologie gedieh und wucherte, die zu dem thatsächlichen Wissensinhalte in einem groben Missverhältnisse stand und leider viel dazu beigetragen hat, nicht nur dieses Kapitel, sondern die ganze chemische Seite der vergleichenden Physiologie in den Augen ernster Forscher zu diskreditieren.

Wenn der Verfasser nun der Versuchung, diesen ganzen Abschnitt, als chemisch irrelevant, auf kurzem Wege zu erledigen, wider-

standen hat, so geschah dies aus mehrfachen Gründen.

Fürs erste haben einige Arbeiten neueren Ursprunges, wie z. B. diejenigen über den Cochenillefarbstoff, sowie die trefflichen Untersuchungen von Gowland Hopkins über Schmetterlingspigmente gezeigt, dass auch auf diesem Gebiete allen Anforderungen exakter chemischer Forschung entsprochen werden kann.

Man muss sich aber auch folgendes klar machen: Der Chemiker kann allerdings mit einer Substanz, die ihrer Zusammensetzung nach nicht erforscht ist, nicht viel anfangen. Der Biologe jedoch befindet sich in einer anderen Lage. Ihm ist vielfach schon damit gedient, wenn eine Substanz durch eine Anzahl physikalischer und chemischer Reaktionen so weit charakterisiert ist, dass sie als Individuum agnosciert und gegebenen Falls wiedererkannt werden kann, sobald sie irgendwo in Erscheinung tritt.

Wenn zum Beispiel die Frage vorliegt, ob in einem Falle von Mimikry ein grünes Insekt sich seine Schutzfärbung durch Aufnahme von Chlorophyll aus den Pflanzen auf dem Wege des Verdauungstraktes und durch Ablagerung desselben in den Tegumenten verschafft, so ist es gleichgültig, welches die chemische Konstitution des Chlorophylls sei. Es genügt in diesem speciellen Falle, wenn man soweit über das Verhalten dieses Farbstoffes unterrichtet ist, dass man ihn zu identi-

fizieren vermag.

Ebenso könnte die Frage, unter welchen biologischen Verhältnissen das Hämoglobin im Blute von Würmern oder Mollusken auftritt und ob etwa nur jene Arten dieses respiratorische Pigment führen, die unter ungünstigeren respiratorischen Bedingungen leben, in Angriff genommen werden, auch wenn niemals eine Hämoglobinanalyse ausgeführt worden wäre, da dieser Farbstoff durch sein optisches Verhalten ausreichend charakterisiert ist, um jederzeit wiedererkannt werden zu können.

Diese Beispiele, deren Zahl natürlich beliebig vermehrt werden könnte, mögen genügen, um anzudeuten, dass das, was auf diesem Gebiete bisher geschaffen wurde, wenn es auch für den Chemiker einstweilen uninteressant sein mag, für den Biologen sicherlich nicht wertlos ist. Und es ist nicht schwer, vorauszusagen, dass z. B. die experimentelle Morphologie gerade in den Pigmenten, die eben anderen chemischen Individuen gegenüber den Vorzug besitzen, dass sie schon in sehr geringen Mengen erkannt werden können, ein bequemes und vielversprechendes Studienobjekt finden wird.

Dass aber auch die ausschliessliche Anwendung optischer Methoden eine sehr exakte Arbeit auf diesem Gebiete ermöglicht, kann jedermann aus den sorgfältigen spektroskopischen und spektrophotometrischen Arbeiten von Ray-Lankester, Mac Munn, Engelmann u. A. ersehen.

Der Verfasser hält es daher nicht für verlorene Zeit, wenn er sich der Mühe unterzogen hat, aus dem Wuste des vorliegenden Materials nach bestem Wissen und Können dasjenige, was ihm wesentlich und von thatsächlicher Bedeutung schien, herauszulesen und zu sichten.

## 1. Die physiologische Bedeutung der Chlorophylls im Tierreiche.

1. Hogg 1) beobachtete im Jahr 1840, dass Spongillen, jene Aeltere Angaben Süsswasserschwämme, die in manchen stehenden Gewässern in Form weicher, grünlicher Massen auftreten, ebensogut wie Wasserpflanzen lebhaltige haft Gasblasen entwickeln, sobald sie belichtet werden. Kurze Zeit darauf stellte Wöhler 3) fest, dass eine lebhaft Sauerstoff entwickelnde, schleimige Masse, die sich als Bodensatz in einem Soolwasser gebildet hatte, hauptsächlich aus grünlich gefärbten Infusorien bestand, denen nur spärlich Algen beigemengt waren. Bereits Wöhler warf, ohne entscheiden zu können, ob die Sauerstoffentwickelung auf Rechnung der Algen oder der Infusorien zu setzen sei, die für seinen weiten Blick bezeichnende Frage auf: "Steht vielleicht die Existenz dieser zusammenlebenden, so innig verwebten Pflanzen und Tierorganismen in einer wechselseitigen Abhängigkeit?" Anschliessend an diese Beobachtung wies Ehrenberg 1) darauf hin, dass er in seinem Buche über Infusionstierchen gezeigt hätte, jenes Material, dessen Priestley bei seinen berühmten Versuchen über Sauerstoffproduktion der Pflanzen im Lichte sich bediente, habe nicht aus Pflanzen, sondern aus wirklichen Tieren (nämlich Infusorien von den Gattungen Chlamydomonas, Euglena u. a.) bestanden.

Siebold 5) betonte im Jahre 1847, das Chlorophyll scheine kein ausschliessliches Eigentum der Pflanzenwelt zu sein, denn die grün gefärbten Körner und Bläschen, welche im Körperparenchym des Süsswasserpolypen Hydra viridis, sowie verschiedener Infusorien und Turbellarien (Strudelwürmer) eingebettet liegen, seien wahrscheinlich mit dem Chlorophyll nahe verwandt, wenn nicht identisch.

Ferdinand Cohn 6) beobachtete Sauerstoffausscheidung bei Euglena und anderen grünen Infusorien und behauptete die Identität der in diesen Organismen, sowie auch in Hydren und Turbellarien ge-fundenen grünen Kügelchen mit den analogen chlorophyllhaltigen Gebilden der Algen, und zwar auf Grund ihres Verhaltens gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, die mit dem Farbstoff ein blaugrünes Kolo-Diese Beobachtungen wurden durch diejenigen von Max Schulze 7, 8) erweitert, der im Verhalten des tierischen Chlorophylls gegen verschiedene Säuren, Alkalien und organische Lösungsmittel eine volle Uebereinstimmung mit dem Pflanzenfarbstoff fand. Schulze machte ferner die interessante Beobachtung, dass Vortex viridis, eine Turbellarie, ihre grüne Färbung verliert, wenn sie einen Monat lang im Dunkeln gehalten wird, sowie dass grüne Turbellarien stets das Licht aufsuchen.

2. Es ergab sich nun zunächst die Frage, ob denn der bei Tieren tierischen gesundene grüne Farbstoff thatsächlich mit dem pflanzlichen pflanzlichen Chlorophyll identisch sei. Salm-Horstmar 10) und später auch noch Chlorophylls Lankester 12) äusserten Zweifel an der Identität der Farbstoffe. Dagegen gelangte Sorby 21), der durch gewisse Trennungsmethoden das Pflanzengrun in eine Reihe von Farbstoffen (blaues und gelbes Chlorophyll, orange und gelbes Xanthophyll, Lichnoxanthin) aufgelöst zu haben meinte, durch sorgfältigen Vergleich von Pflanzenfarbstoffen mit dem Spongillagrün dazu, den letzteren Farbstoff für identisch mit demjenigen gewisser niedrig organisierter grüner Pflanzen zu erklären. Das gleiche wurde von Brandt 32), später für die durch ihre Färbung sehr auffälligen gelben Zellen konstatiert, die von Huxley bei einer Radiolarie entdeckt worden sind und die bei gewissen Protozoen, Spongien, zahlreichen Cölenteraten, einigen Echinodermen, Bryozoen und Würmern verbreitet vorkommen \*). Indem Brandt gewisse Anthozoen, die reichlich gelbe Zellen, aber wenig oder gar keine anderen Farbstoffe enthielten (wie Aiptasia diaphana oder Anthea cereus) mit Alkohol extrahierte, erhielt er zunächst gelbe, später grüne Lösungen, die in ihrem spektroskopischen Verhalten vollständig den Extrakten aus chlorophyllhaltigen Meeresalgen glichen.

Thatigkeit Tieren festgestellt worden war, ergab sich weiters die Frage, ob denn

Chlorophylladiesem Farbstoffe eine wesentliche physiologische Funktion im tierischen Organismus zukomme, insbesondere, ob denn das tierische Chlorophyll, in ähnlicher Weise, wie das pflanzliche, thatsächlich befähigt sei, im Lichte Kohlensäure unter Abgabe von Sauerstoff zu zerlegen, (wie dies aus den vorerwähnten Angaben älterer Autoren hervorzugehen schien) und ob also für die Existenz einer assimilatorischen Thätigkeit desselben irgend welche Anhaltspunkte vorliegen.

3. Nachdem das Vorkommen von Chlorophyll bei zahlreichen

Haeckel 13) entdeckte im Jahre 1870, dass die geformten Körner in den "gelben Zellen" der Radiolarien aus Amylum bestehen; die Menge der Stärkekörner ist oft so beträchtlich, dass unter Umständen die Stärke mehr als die Hälfte des ganzen Radiolarienorganismus ausmacht. Haeckel sah in diesem Befunde eine Bestätigung seiner bereits früher geäusserten Annahme, dass die physiologische Bedeutung der "gelben Zellen" auf dem Gebiete der Ernährung zu suchen sei.

Geddes 24) beobachtete in dem von Lacaze-Duthiers eingerichteten Laboratorium für experimentelle Zoologie zu Roscoff eine Art grüner chlorophyllhaltiger Planarien (Convoluta Schultzii), die gewohnt sind, das Licht aufzusuchen, in ähnlicher Weise wie dies auch der grüne Süsswasserpolyp (Hydra viridis) thut. Man findet die Tierchen bei sonnigem Wetter auf dem weissen Sande des Strandes, nur von wenigen Centimetern Wasser überdeckt. Bringt man sie in ein Aquarium, so wandern sie stets nach jener Seite hin, von der das Licht herkommt. Werden sie direktem Sonnenlichte ausgesetzt, so werden ihre Bewegungen viel lebhafter; nach einigen Minuten bemerkt man angeblich hier und dort kleine Gasblasen; ihre Zahl und Grösse

<sup>\*)</sup> Mac Munn 51, 57) fand Chlorophyll bei einer Reihe von Schwämmen, sowie bei Anthea cereus und bei Flustra foliacea (Bryozoa); Ray Lankester bei dem Wurme Chätopterus; Vogt und Yung 59) bei dem Haarstern Antedon, de Negri 19) bei der Schnecke Elysia viridis.

nimmt schnell zu und bald steht die Gasentwickelung nicht hinter derjenigen grüner Algen, die sich unter den gleichen Verhältnissen befinden, zurück. Fängt man das von einer grösseren Anzahl der Tierchen entwickelte Gas in einer Röhre auf, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass ein glimmender Holzspahn darin wie in Sauerstoff aufflammt. Die gasometrische Analyse desselben ergab, dass es nur Spuren Kohlensäure und 45-55% Sauerstoff enthielt; der Rest bestand aus Stickstoff. Wurden die Tierchen im Dunkeln gehalten, so starben sie nach 2 - 4 Tagen ab. In ihrer Leibessubstanz konnte Stärke nachgewiesen werden.

Die Beobachtungen führten zu der Auffassung, man müsse die Meinung fallen lassen, physiologisch aktives Chlorophyll sei ein ausschliessliches Eigentum des Pflanzenreiches und vielmehr annehmen, dass dieser Farbstoff als intergrierender Bestandteil des Tierkörpers auftreten und darin in ganz analoger Weise wirksam sein könne, wie in grünen Pflanzen, indem nämlich unter seiner Beihülfe Kohlensäure unter Abscheidung von Sauerstoff zerlegt werde und der darin enthaltene Kohlenstoff beim Aufbau von Stärke Verwendung Man müsse also die Existenz von Tieren anerkennen, die sich in ihrem biologischen Verhalten im Gegensatze zu der ganzen übrigen Tierwelt befinden und in ihrer Lebensweise den Pflanzen an die Seite gestellt werden müssen. Geddes betrachtete die chlorophyllführenden, angeblich nach Pflanzenart assimilierenden Turbellarien als ein physiologisches Gegenstück zu den nach Art der Tiere verdauenden fleischfressenden Pflanzen.

4. Diese Meinung blieb nicht lange ohne Widerspruch. Cien- Parasitenkowsky 14) (1870) trat mit der Behauptung hervor, dass die "gelben natur der "gelben Zellen" der Radiolarien, die bis dahin für integrierende Bestandteile des Organismus gegolten hatten, parasitischer Natur seien. Chlorophyll-Der Umstand, dass bei derselben Species die Zahl der gelben Zellen körperchen den grössten Schwankungen unterworfen ist, liess dieselben von vornherein verdächtig erscheinen. Cienkowsky beobachtete, dass, wenn Collozoum (eine Radiolarie) längere Zeit im Seewasser liegen bleibt, die gelben Zellen selbständig wachsen und sich schliesslich durch Teilung vermehren. Später sprachen auch O. und R. Hertwig 25) bezüglich der gelben Zellen der Aktinien (Seerosen) die Ansicht aus, dass es sich nicht um normale Bestandteile des Tierkörpers handle, vielmehr um eingewanderte und dann üppig gedeihende parasitische Bildungen.

Einige Zeit, nachdem die parasitische Natur der "gelben Zellen" erkannt worden war, geriet auch die Vorstellung, die bei verschiedenen Tieren gefundenen Chlorophyllkörperchen seien integrierende Bestandteile des Tierkörpers, ins Wanken. Die Chlorophyllkörperchen der Infusorien sind im Ektoplasma eingebettete, lebhaft smaragdgrün gefärbte Kügelchen. Es fiel Géza Entz 20) (1876) auf, dass sich die Körperchen hauptsächlich hei solchen Infusorien finden, die sich mit Vorliebe oder ausschliesslich von einzelligen Algen oder von grünen Flagellaten nähren. Als nun Entz die Chlorophyllkörperchen durch Zerzupfen des Infusorienkörpers freilegte und sorgsam in Wasser aufbewahrte, konnte er beobachten, dass dieselben nicht zugrunde gingen, vielmehr wuchsen, sich vermehrten und zu typischen einzelligen Algen weiter entwickelten. Eine solche Entwickelung konnte auch innerhalb des In-

Wird ein chlorophyllführender fusorienkörpers beobachtet werden. Stentor polymorphus längere Zeit unter öfterer Erneuerung des Wassers unter Beobachtung gehalten, so verwandelt er sich, wie der Autor sagt, in eine Sammlung lebender grüner Algen. Es handelt sich also um von aussen eingedrungene Algen, die die Gastfreundschaft der Infusorien geniessen \*).

Unabhängig von Entz gelangte auch Brandt<sup>31,32,33</sup>) durch eine Reihe gründlicher Untersuchungen zur Ueberzeugung, dass sowohl die bei niederen Tieren auftretenden Chlorophyllkörper als auch die "gelben Zellen" als von aussen eingedrungene pflanzliche Parasiten aufzufassen seien. Dieser Meinung schlossen sich Semper 28), v. Graff 36), Hamann 87), Vogt und Yung 53) und wohl die überwiegende Mehrzahl der Forscher an, die sich seitdem mit dieser Frage befasst haben.

Dagegen hielten Lankester 41), Geddes 42), Sallit 44) u. A. unter Anerkennung der parasitischen Natur der "gelben Zellen" daran fest, dass die Chlorophyllkörperchen dem Tierkörper eigentümliche Gebilde seien. Während aber Lankester\*\*) aus der Beobachtung, dass man häufig in demselben Wasser neben grünen auch farblose Exemplare von Hydra und Spongilla findet, den richtigen Schluss zog, das Chlorophyll scheine keine sehr wichtige Rolle in den vitalen Prozessen dieser Tiere zu spielen, war Geddes, wie erwähnt, geneigt, einen tiefgehenden biologischen Gegensatz zwischen chlorophyllführenden und -freien Tieren aufzustellen. Demgegenüber weist v. Graff 36) darauf hin, dass eine solche biologische Ausnahmsstellung der chlorophyllhaltigen Tiere auch durch den Nachweis einer Sauerstoffproduktion †), wie ihn Geddes<sup>24, 42</sup>) für Turbellarien, Velellen, Seerosen und Rindenkorallen (Gorgonien) erbracht zu haben glaubt, keineswegs genügend begründet sei; denn es liege doch viel näher, in dem gefundenen Sauerstoff die Differenz zwischen der von den Tieren selbst verbrauchten und der von ihren pflanzlichen Insassen abgegebenen Sauerstoffmenge zu sehen, als sofort anzunehmen, dass die Assimilationsthätigkeit der grünen Individuen genau entgegengesetzt sei derjenigen der nächstverwandten Arten und aller übrigen Tiere. Auch aus dem Umstande, dass grüne Turbellarien mit Vorliebe das Licht aufsuchen, dürfen keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden; denn einerseits kommen derartige Erscheinungen auch bei chlorophyllfreien Tieren vor, andererseits muss man bedenken, dass eine günstige Beeinflussung der Gewebsatmung der Wirte durch die Sauerstoffausscheidung der Parasiten (s. u.) keineswegs unplausibel erscheint.

Die Angaben von Geddes über das physiologische Verhalten der chlorophyllführenden Turbellarien haben übrigens von seiten Barthélémy's 39) eine Nachprüfung, jedoch keineswegs in allen Punkten eine Be-

<sup>\*)</sup> Klebs machte gegenüber den Versuchen von Entz den Einwand geltend, 😆 könne insofern eine Täuschung vorliegen, als die beobachteten Algen vielleicht gar nicht von den Chlorophyllkörperchen der zerzupften Infusorien herstammen, sondern von Sporen, die von aussen in die Kulturflüssigkeit hineingelangt sind.

\*\*) Lankester 16) sprach die Meinung aus, dass das Chlorophyll in Tieren ebenso wie in Pflanzen aus einer farblosen Muttersubstanz entstehe.

<sup>†)</sup> Eine Produktion von Sauerstoff bei Belichtung wurde von Krukenberg 27, 30) bei dem chlorophyllhaltigen Wurme Chaetophorus, sowie bei der grünen Crustacce Idotea viridis vermisst.

stätigung erfahren. So bezeichnet Barthélémy es als einen Irrtum, dass die Tiere im Lichte Sauerstoff in Form von Blasen entwickeln. brauche die Planarien nur mit Hülfe einfallenden Lichtes in den oberen Teil des Gefässes, in dem sie aufbewahrt werden, zu locken und mit der Lupe zu beobachten, um sich davon zu überzeugen, dass sie in Wirklichkeit gar keine Gasblasen entwickeln und dass solche, wofern sie auftreten, aus dem von organischen Zerfallsprodukten durchsetzten Sande am Boden des Gefässes herstammen: "En réalité, aucun végétal, aucun animal complètement aquatique ne dégage de gaz dans les conditions normales et régulières et la convolute ne fait pas exception à cette lois. Dans un excès d'acide carbonique, les plantes aquatiques ne dégagent de l'oxygène, que lorsqu'elle présentent des canaux aériens et que les feuilles sont détachées de la tige ou qu'elles ont conservé une couche d'air à la surface." Immerhin ist auch der genannte Autor der Meinung, dass die grünen Planarien Kohlensäure durch ihre Cuticula hindurch absorbieren und, mit Hülfe ihrer symbiotische Algen, unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzen; auch bringt er das ausgesprochene photaktische Verhalten der Tiere damit in Zusammenhang; dasselbe erscheint hier um so auffallender, als diese Organismen angeblich keinerlei Andeutung von Augen besitzen.

5. Es ergiebt sich nun weiter die Frage, welches denn die Natur Natur der jener pflanzlichen Parasiten sei, die gewissen Tieren ihre Färbung Parasiten verleihen. Brandt 81, 32, 33) und Geddes 42) betrachten die parasitischen Organismen als eine Algenform sui generis, der sie den Namen Zoo-

chlorella (Zooxanthella), bezw. Philozoon beilegten.

Dagegen sprach sich Entz 20, 84) dahin aus, dass es sich nicht um eine bestimmte Algenart, vielmehr um die verschiedensten niederen Algen handle, deren Zoosporen sich in ganz kleine Zellen, "Pseudochlorophyllkörperchen", verwandeln können; die Zoochlorella (Zooxanthella) Brandt's und das Philozoon von Geddes seien nichts anderes als Formen, welche die verschiedensten, von aussen eingedrungenen Algenarten im Protoplasma der Protozoen, sowie auch in den Gewebszellen mancher Metazoen annehmen. Nach Beijerinck 58) und Famintzin 54) handelt es sich meist um Arten der Gattung Chlorella.

6. Auf welche Weise gelangen die Algen in ihre Wirte? Wie gelangen Wie bereits erwähnt, war es *Entz* aufgefallen, dass alle jene Infusorien, sittschen die Chlorophyll enthalten, sich teilweise oder ausschliesslich von grünen Algen in Algen nähren. "Es liess sich direkt beobachten, dass einige der reich- die Wirtstere lich aufgenommenen chlorophyllhaltigen Zellen aus dem verdauenden Endoplasma in das Ektoplasma gedrängt wurden, wo sie, nach glücklich überstandener Gefahr des Verdautwerdens, durch sich schnell wiederholende Teilungsakte in Pseudochlorophyllkörperchen zerfielen."

Nach Brandt's Angaben ist es Kessler gelungen, chlorophyllfreie Exemplare von Stentor durch Zusammenbringen mit grünen Körperchen aus Spongillen binnen wenigen Stunden in grüne Stentoren umzuwandeln. Hamann 87) bemühte sich vergebens, chlorophyllfreie Hydren (Hydra fusca) durch Zusammenbringen mit Algen, ja sogar durch Einimpfen der letzteren in Einschnitte, die den Polypen beigebracht worden waren, in Hydra viridis umzuwandeln. Dagegen beobachtete Le Dantec 59) im Institut Pasteur, dass, wenn eine gewisse Anzahl farbloser und grüner Paramäcien in ein Bassin gebracht wurden, sich bereits nach

einigen Tagen gar keine farblosen Exemplare mehr fanden, da alle ungefärbten von den grünen Individuen "infiziert" worden waren. Brachte Le Dantee farblose Paramäcien in ein Magma aus zerquetschten grünen Infusorien der gleichen Art, so konnte zuweilen direkt unter dem Mikroskope beobachtet werden, wie ein Paramäcium eine "Zoochlorella" verschluckte. Diese wurde zunächst mit einer Vakuole umgeben, die jedoch im Verlaufe weniger Minuten wieder verschwand; unter günstigen Verhältnissen konnte man dann sehen, wie sich die Zoochlorella durch Vierteilung vermehrte.

Auch der umgekehrte Vorgang, nämlich die Umwandlung grüner Paramäcien in farblose, konnte von Le Dantee in einfacher Weise erzielt werden, indem er grüne Individuen einige Zeit im Dunkeln hielt; die Mehrzahl der Zoochlorellen wurde dann, gebräunt und mehr oder

minder vollständig verdaut, von den Infusorien ausgestossen.

Konsortial-

Konsortialverhältnis

7. Wir gelangen nunmchr zur Erörterung der Frage, welche
zwischen physiologische Deutung diesem symbiotischen Verhältnisse zwischen
Algen und
ablauenbydlichen der Deut chlorophyllführenden Pflanzen und zwischen Tieren gegeben werden könne. Nach der Auffassung von Entz und von Brandt darf hier nicht von Parasitismus in des Wortes eigentlicher Bedeutung die Rede sein; es handelt sich vielmehr um eine wirkliche Vergesellschaftung, ähnlich wie bei den Flechten, die nach der Anschauung von Schwendener und Bornet behanntlich einem Konsortislverhältnis zwischen Pilzen und Algen ihre Entstehung verdanken.

Eine grosse Reihe von Beobachtungen führte Brandt<sup>81, 32, 33</sup>) zu der Ueberzeugung, dass die Wirtstiere unter Umständen durch die Assimilationsthätigkeit dieser eingemieteten Algen ernährt werden können. "Solange die Tiere wenig oder gar keine grünen Algen enthalten, ernähren sie sich wie echte Tiere durch Aufnahme fester organischer Stoffe; sobald sie aber genügende Mengen von Algen enthalten, ernähren sie sich wie Pflanzen durch Assimilation von anorganischen Stoffen." Brandt nimmt also an, dass die Algen durch Lieferung von Assimilationsprodukten und zwar insbesondere von Stärke, zur Ernährung ihrer Wirtstiere beitragen, und schlägt vor, jene Tiere die sich morphologisch ganz wie echte Tiere verhalten, in Bezug auf die Ernährung aber den Pflanzen gleichen, als Phytozoen zu bezeichnen\*).

Auch Géza Entz ist der Ansicht, dass Algen-führende Tiere, ohne von aussen organische Nahrung aufzunehmen, lange Zeit existieren können. Seine Vorstellung weicht aber insofern wesentlich von derjenigen des vorgenannten Autors ab, als er annimmt, dass die Algen "dem Mietsherrn die Miete mit Naturalien bezahlen", nicht sowohl durch Lieferung von Produkten ihrer Assimilationsthätigkeit, sondern einfach dadurch, dass ein Teil der Algen, die ja schliesslich bei stetiger Vermehrung das Wirtstier überwuchern müssten, aus dem Ektoplasma ins Endoplasma gedrängt und darin verdaut werde. Bei manchen Tieren könne diese Art von Ernährung genügen, so bei den chlorophyllführenden Paramäcien und Vorticellen, nicht aber bei der Hydra viridis, die nicht weniger gefrässig scheint, als die farblosen

v. Graff 16) führt gegenüber Brandt's Angaben eine Reihe von Versuchen an, die dieselben widerlegen sollen. Klebs hält diese Einwände jedoch nicht für beweisend.

Arten dieser Gattung. Brandt glaubt dagegen, dass die Wirtstiere sich im allgemeinen den Ueberschuss an Algen nicht durch Verdauung zu Nutze machen, vielmehr die überflüssigen Gäste einfach auswerfen.

Man könnte daran denken, dass der Nutzen, den die Algen ihren Wirtstieren bringen, in erster Linie in der Lieferung von Sauerstoff bestehe; dagegen spricht aber der Umstand, dass die Sauerstoffproduktion nur hei Tageslicht erfolgt; Organismen, die darauf angewiesen wären, müssten also bei Nacht zugrunde gehen.

Unter Umständen mag auch die durch grüne Algen bewirkte Schutzfärbung den Tieren von Nutzen sein, so vielleicht bei der prachtvoll grün gefärbten, meerbewohnenden Samtschnecke (Elysia viridis), bei Hydra sowie bei grünen Infusorien (*Brandt*).

Die wirkliche Bedeutung der Symbiose für die Tiere beruht aber, wie es scheint, darauf, dass dieselben mit Nahrung versorgt werden.

Man muss sich aber auch die Frage vorlegen, welchen Nutzen denn dieses symbiotische Verhältnis den Algen bringe. Die Algen finden in den betreffenden Tieren einen geschützten Wohnort, Kohlensäure und ausreichendes Licht; denn die von Algen bewohnten Organismen sind durchsichtig und leben nicht in allzu grossen Tiefen; auch scheint es, dass sie in höherem Masse als andere Tiere das Licht suchen. Bemerkenswerterweise siedeln sich die Algen vorzugsweise in jenen Körperteilen an, zu denen das Licht leicht Zutritt findet. Gelangen die Algen ausnahmsweise in Körperteile, wo dies, der anatomischen Lage nach, eigentlich nicht der Fall ist, so hilft das Tier durch Lageveränderungen nach. So pflegt der Seeigel Echinocardium auf dem Rücken zu liegen und die von Algen durchwachsenen Wird bei einem Tiere Ambulacralfüsschen dem Lichte zuzukehren. durch reichliches Vorhandensein von irgend einem Farbstoff schon das Ektoderm für Lichtstrahlen undurchdringlich gemacht, so können sich in den tieferen Gewebsschichten keine Algen ansiedeln. So führen bei Cereactis aurantiaca, einer Seerose, Exemplare mit lebhaft rot-gefärbter Leibeswand keine gelben Zellen, während solche bei Individuen mit blassroter Färbuug massenhaft vorkommen\*). Bei Lichtabschluss gehen die Algen bald zugrunde. Im Dunkeln gehaltene Exemplare der Anthozoen Aiptasia diaphana und Cladocera caespitosa hatten, nachdem sie 2 Monate im Dunkeln gehalten worden waren, ihre von Algen herrührende Färbung vollkommen eingebüsst; der Lichtabschluss bildet also ein bequemes Mittel, um tierische und pflanzliche Farbstoffe voneinander zu unterscheiden (Brandt).

Die symbiotischen Algen werden hauptsächlich bei festsitzenden oder aber bei frei flottierenden, pelagischen Tieren angetroffen. Wäre z. B. eine Velella (Scheibenschwimmpolyp) auf rein animalische

<sup>\*)</sup> Geddes <sup>42</sup>) verglich zwei Varietäten von Anthea cereus in Bezug auf ihr Vermögen, im Lichte Sauerstoff zu entwickeln. Die Varietät "Plumosa" entwickelte reichlich Sauerstoff, die viel schöner grün gefärbte Varietät "Smaragdina" aber kaum. Die Untersuchung ergab, dass die letztere im Ektoderm ein grünes Pigment in diffuser Verteilung, aber nur wenig Algen enthält. Dagegen enthält Plumosa nur wenig diffus verteiltes Pigment, sie wimmelt aber von Algen. — Gorgonia verrucosa existiert in 2 Varietäten, einer roten und einer weissen; nur die letztere enthält reichlich Algen.

Ernährung angewiesen, so müsste sie sich mit der Beute begnügen, die zufällig durch die Bewegungen des Wassers in ihren Bereich geführt wird; in ähnlicher Lage befinden sich festsitzende Seerosen, Korallen, Vorticellen u. s. w. Sie alle werden durch ihre pflanzlichen Insassen in viel unabhängigere Existenzbedingungen versetzt.

8. Brandt führt, um die biologische Wichtigkeit der Symbiose zwischen Algen und Tieren anschaulich zu machen, eine grosse Anzahl von interessanten Beispielen an, von denen einige hier erwähnt werden

Ernährung

So giebt er an, dass bei kolonienbildenden Radiolarien Protozoen (Collozoum, Sphärozoum) junge Kolonien, wenn überhaupt, nur spärlich gelbe Zellen enthalten; sie sind auf eine Ernährung durch dieselben auch keineswegs angewiesen, denn die weiche Gallerte entsendet Pseudo-Organismen podien und an diesen, sowie an der klebrigen Oberfläche der Kolonien bleiben Tiere und Pflanzen hängen, die der Verdauung anheimfallen. Acltere Kolonien dagegen besitzen eine viel konsistentere Gallerte ohne klebrige Oberfläche; diese entsendet nur wenige und kurze Pseudopodien, die zum Festhalten der Beute angeblich kaum mehr geignet Solche für eine animalische Ernährung schlecht ausgerüstete Kolonien führen reichlich gelbe Zellen, die für ihre vegetabilische Ernährung sorgen\*).

Demgegenüber führt Famintzin 54) an, dass kolonienbildende Radiolarien nicht nur während ihrer Jugend, sondern während ihres ganzen Lebens, nach Art aller übrigen Radiolarien, animalische Kost zu sich nehmen (hauptsächlich Infusorien und kleine Crustaceen); er giebt jedoch zu, dass Radiolarien, die reichlich mit gelben Zellen versehen sind, lange Zeit leben können, ohne feste Nahrung zu sich zu nehmen, indem die gelben Zellen getötet, aufgelöst und verspeist werden.

Brandt sah ferner grüne Spongillen und Hydren in filtriertem Wasser, wenn nur für Lichtzutritt gesorgt war, lange Zeit leben und

gedeihen.

Beobachtungen an Würmern

Interessanterweise schrumpften dabei die Tentakeln der Hydren Colenteraten bis auf kurze Stümpfe zusammen; den Tieren kam also das Vermögen, Beute in ihre Leibeshöhle hineinzuziehen, ganz abhanden (vergl. auch Hamann 87).

> Algenfreie Anthozoen (Seerosen) sterben in filtriertem Wasser bald den Hungertod, während reichlich mit gelben Zellen versehene Individuen, vorausgesetzt, dass nur das Licht Zutritt findet, lange Zeit ausdauern. So sah Brandt Exemplare von Cereactis aurantiaca, die durch längeren Abschluss von Licht ihre gelben Zellen vollkommen eingebüsst hatten, in filtriertem Wasser im Laufe weniger Wochen zu Grunde gehen, während reichlich mit gelben Zellen versehene Individuen noch nach 8 Monaten vollkommen lebenskräftig erschienen.

> Eisig (vergl. Brandt, Du Bois' Archiv, 1883, p. 452) beobachtete eine Eunice gigantea (Borstenwurm), der der Kopf abgerissen worden war; die Wunde am Vorderende war nach einiger Zeit vollständig vernarbt, ohne eine Spur einer Oeffnung zu hinterlassen: "Bei der ganzlichen Abwesenheit einer Mundöffnung konnte das Tier gar keine

<sup>\*)</sup> Ebenso sollen andere Protozoen (z. B. Paramäcien und Vorticellen) die animalische Ernährungsweise aufgeben, sobald sie genügend Algen besitzen.

Nahrung zu sich nehmen; und doch war es noch nach 13 Monaten vollkommen lebensfrisch und kräftig. Die Untersuchung ergab, dass der Darm keine Contenta enthielt, dass aber die Kiemenanhänge mit grünlichen bis gelbbraunen Klumpen dicht erfüllt waren, die sich als eine eigentümliche Form von Zooxanthellen erwiesen. Es ist in hohem Masse wahrscheinlich, dass Eunice sich hat von diesen Algen ernähren lassen."

Anschliessend sei eine Beobachtung von v. Graff 36, 46) erwähnt, derzufolge grüne Turbellarien, wenn sie im Lichte gehalten werden, wochenlang hungern können, im Dunkeln dagegen, nachdem sie farblos

geworden sind, bald zugrunde gehen.

9. Brandt war durch seine umfassenden Untersuchungen dazu gelangt, die Ansicht auszusprechen: "Selbstgebildetes Chlorophyll fehlt Tieren vollkommen. Wenn Chlorophyll in Tieren sich

findet, verdankt es einzelligen Algen sein Dasein."

Gegenüber einer so entschiedenen Ablehnung der Existenz echten tierischen Chlorophylls wies Engelmann 43) auf Beobachtungen hin, die mann's Beer an grünen Vorticellen (Glockentierchen) gemacht hatte. Engel-obachtungen an grünen mann fand in einem Rheinarme bei Utrecht unter zahlreichen farblosen Vorticellen Exemplaren von Vorticella campanula einige diffus grüne Vorticellen, die den ersteren im Baue ähnelten. Auffallend war jedoch die grössere Transparenz des Endoplasmas, welche von einem relativen Mangel an festen Nährstoffen herrührte und auf eine pflanzliche Assimilationsthätigkeit hinzuweisen schien; die im Endoplasma cirkulierenden sogen. Speiseballen bestanden aus einem farblosen Detritus. Der grüne Farbstoff war auf das durchaus homogen gefärbte Ektoplasma beschränkt.

Es fragte sich nun, ob echtes assimilierendes Chlorophyll vorlag. Zur Entscheidung dieser Frage bediente sich Engelmann 43) einer von ihm ausgearbeiteten Untersuchungsmethode, die die Sauerstoffausscheidung selbst bei mikroskopischen Organismen mit grosser Sicherheit festzustellen gestattet. Es hatte sich ergeben, dass die ge-wöhnlichen Fäulnisbakterien (Bacterium termo) ein ausgezeichnetes Reagens auf Sauerstoff bilden, indem sie selbst auf minimale Spuren desselben mit Bewegungen reagieren. So kann der von grünen Pflanzen oder von algenführenden Tieren (Paramäcien, Hydren) im Lichte abgegebene Sauerstoff direkt nachgewiesen werden. Im Dunkeln hört die Sauerstoffausscheidung der Pflanzen auf und der infolge raschen Verbrauchs jetzt eintretende Sauerstoffmangel macht den Bewegungen der benachbarten Bakterien bald ein Eude. Als nun Engelmann grüne Vorticellen in einen Tropfen bakterienhaltiger Flüssigkeit unter ein Deckglas brachte und sodann den Tropfen in Vaselin einkittete, konnte er beobachten, dass, bei Belichtung der Vorticellen, sich die sauerstoffempfindlichen Bakterien um dieselben anhäuften und er zog daraus den Schluss, dass die grünen Glockentierchen vermittelst des in ihrem Ektoplasma diffus verteilten Farbstoffes im Lichte Sauerstoff ausscheiden.

Bei mikrospektroskopischer Untersuchung der diffus gefärbten Tiere gelang es nicht, ein Absorptionsspektrum zu erhalten. Bei grünen Vorticellen, die unter abnormen Verhältnissen in der Gefangenschaft leben, ballt sich jedoch der grüne Farbstoff oft zu kleinen, stark lichtbrechenden Dieselben zeigten bei der mikroskopischen Prüfung ein begrenztes Absorptionsband im Rot zwischen B und C und eine konti-

nuierliche Endabsorption etwa von F an.

Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure trat bei grünen Vorticellen erst eine gelbe, dann eine blaue Färbung auf, während nicht gefärbte Individuen in der Säure farblos zerflossen.

Aus diesen Beobachtungen folgerte Engelmann, "dass es unzweifehaft Tiere giebt, welche mittels eines an ihr eigenes lebendiges Körperplasma gebundenen, von Chlorophyll nicht zu unterscheidenden Farbstoffes im Lichte zu assimilieren vermögen, wie Pflanzen." "Sollte es auch nicht möglich sein, dass sich in gewissen Fällen Teile tierischen Plasmas wirklich zu Chlorophyllkörperchen, zu Pseudoalgen differenziert hätten? Sollte es nicht vorsichtiger sein, einstweilen noch nicht jedes beliebige, in einem Tiere vorkommende gefärbte Körperchen, das einer kleinen Alge ähnelt und im Lichte Sauerstoff entwickelt, ohne weiteres für einen Gast vegetabilischer Herkunft zu halten?"

In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Engelmann's stehen die Angaben von Ryder 47) und Dangeard 55), denenzufolge sich das Chlorophyll bei zahlreichen Protozoen allerdings in Form kugeliger Körperchen findet; bei anderen dagegen soll es im Protoplasma scheinbar gelöst sein; so bei Arten von Euglena\*), Cryptomonas, Polyblenharis, Chlamydomonas, Volyox Stentor, Freia u. a

blepharis, Chlamydomonas, Volvox, Stentor, Freia, u. a.

10. Die Annahme Engelmann's, das Chlorophyll könne auch als eigentlicher Bestandteil des Tierkörpers auftreten, findet in Chlorophyll einigen seitdem bekannt gewordenen Beobachtungen eine Stütze.

Chlorophyll e bei Canthariden

Bereits im Jahre 1873 behauptete *Pocklington*, dass die Flügeldecken der Canthariden Chlorophyll enthalten \*\*); später bestätigte *Mac Munn*<sup>38</sup>) durch spektroskopische Untersuchung des Farbstoffes, zu dessen Extraktion er sich des Alkohols, des Aethers oder des Chloroforms bediente, die Richtigkeit dieser Angabe. Die physiologische Bedeutung dieses Farbstoffes, der doch keinesfalls auf symbiotische Pflanzen bezogen werden kann, ist unklar. Einer assimilatorischen Funktion dürfte er schwerlich dienen. *Mac Mnnn* meinte, vielleicht sei er dazu da, um ohemisch wirksame Strahlen abzufangen, (ähnlich wie dies *Lommel* für das pflanzliche Chlorophyll annimmt) oder aber sei er die Vorstufe eines anderen physiologisch wichtigen Pigmentes, — woran man mit Rücksicht auf die chemischen Beziehungen zum Hämoglobin und Bilirubin denken könnte. — Am nächsten liegt aber doch wohl der Gedanke, dass der Farbstoff dem Schutze der Tiere auf dem Wege der Mimiery dienen dürfte.

Neuere Beobachtungen von Becquerel und Brogniart 61) über das Auftreten des Chlorophylls bei den Phyllien machen letztere Annahme zur wahrscheinlichsten. Bekanntlich findet sich bei den Angehörigen der verschiedensten Tierklassen die Erscheinung, dass sie sich durch Annahme einer "sympathischen Färbung" ihrer Umgebung anpassen. Je mehr ein Tier seiner Umgebung gleicht, desto leichter vermag es sich sowohl seinen Verfolgern zu entziehen, als auch andererseits sich unbemerkt seiner Beute zu nähern. Von Mimicry ist dann die Rede, wenn die Nachahmung der Umgebung sich nicht nur auf die Färbung, sondern auch auf Gestalt und Zeichnung bezieht. Häufig geschieht es

schrecken

<sup>\*)</sup> Couvreur \*) giebt an, chlorophyllfreie Euglenen könnten allerdings einige Zeit auf Kosten von Reservestoffen leben, sich jedoch nicht vermehren. \*\*) Chantard 16) behauptete, die Untersuchung der isolierten Flügeldecken von

<sup>\*\*)</sup> Chantard 16) behauptete, die Untersuchung der isolierten Flügeldecken von Canthariden ergebe kein Chlorophyll; dieses sei nur im Darminhalte vorhanden, während Tschirch mit Bestimmtheit Chlorophyll bei Lytta gefunden haben will.

insbesondere, dass Insekten in Gestalt und Färbung Pflanzenteilen (Blättern, Stengeln, Rinden u. s. w.) angepasst sind. Ein schönes Beispiel hiefür bietet die zu den Heuschrecken zählende Gattung Phyllium. Man bezeichnet die Phyllien mit Recht als wandelnde Blätter. Bei der in Ostindien einheimischen Art Phyllium siccifolium ist der Bauch abgeplattet; die Beine sind flächenhaft verbreitert; das Weibchen trägt am Mesothorax ein Paar Flügeldecken, die in der Zeichnung ihrer Adern und ihrer Farbe vollkommen grünen Blättern gleichen. Becquerel u. Brogniart fanden bei sorgfältiger Untersuchung das Absorptionsspektrum, das sie erhielten, wenn sie das Licht durch lebende Phyllien passieren liessen, vollständig übereinstimmend mit demjenigen grüner Blätter. Es scheint sich also doch um Chlorophyll zu handeln. Dieses ist, wie die histologische Untersuchung lehrt, an intensiv grün gefärbte, eiförmige Körnchen gebunden, die in grosser Menge im hypodermalen Gewebe verbreitet sind und auch bei stärkster Vergrösserung keine feinere Struktur erkennen lassen. Man kann diese Körnchen keinesfalls als parasitische Algen ansprechen. — Bemerkenswerterweise sind neugeborene Phyllien nicht grün, sondern blutrot; erst nachdem sie Nahrung aufgenommen haben, werden sie, wie angegeben wird, zunächst gelb, dann grün und die Grünfärbung nimmt noch später während jeder Häutung an Intensität zu.

Man könnte sich versucht fühlen, diese interessanten Thatsachen ohne weiteres zu verallgemeinern und z. B. die grüne Färbung der einheimischen grünen Feldheuschrecken auf Chlorophyll zu beziehen. Nun giebt aber Krukenberg<sup>27</sup>) an, man könne durch Aetherextraktion den grünen Farbstoff der Feldheuschrecken in Lösung bringen (wobei die cochenillrote Grundfarbe derselben zu Tage tritt) und sich durch spektroskopische Untersuchung leicht überzeugen, dass es sich um keine chlorophyllähnliche Substanz handle, da sie keine Absorptionsbänder giebt. Die Beobachtung, dass die grünen Heuschrecken, gleich grünen Blättern, im Herbste vergilben und schliesslich rot werden, erklärt Krukenberg derart, dass er annimmt, der lichtempfindliche grüne Farbstoff verblasse allmählich und lasse die rote Grundfarbe mehr und mehr hervortreten.

11. Dass Beobachtungen über parallelgehende Veränderungen im Kolorit der grünen Pflanzen und der grünen Insekten sehr wohl den Gedanken an einen Zusammenhang dieser Erscheinungen erwecken können, beweist eine Bemerkung von Leydig 18). "Das Früjahr 1871 war ein so hässlich kaltes", schreibt Leydig, "dass der schädliche Einfluss auf die Entwickelung pflanzlichen und tierischen Lebens und namentlich der Insektenwelt, unverkennbar war. Nun fiel es mir aber an Carabus auratus, nicht etwa an einem, sondern an allen mir begegnenden Exemplaren dieses bei Tübingen gemeinen Käfers auf, dass keiner das sonstige schöne Grün zeigte, sondern durchweg ein Braungrün. Ganz unwillkürlich musste, wenn man an kalten Maitagen die braungefärbten Kronen der Waldbäume und dieses Braungrün des über den Weg laufenden Carabus auratus zugleich vor Augen hatte, der Gedanke sich regen, dass das Grün dort im Blatte des Laubes und hier in den Flügeldecken des Käfers von einerlei Natur sein dürfte, da es in gleicher Weise von der Kälte sich verändert zeigte."

Cerabus auratus Blattläuse

Macchiati<sup>39</sup>) wies bei gewissen Blattläusen (Siphonophora Malvae und S. rosae) "Chlorophyll" durch die gewöhnlichen Reaktionen nach und beobachtete, dass diese Tiere, ähnlich wie es Blätter thun, im Dunkeln ihre Farbe verlieren. Dem Einwande, das Chlorophyll stamme direkt aus der Nahrung, glaubte er durch die Feststellung zu begegnen, dass man diesen Farbstoff nicht nur bei jenen Arten antrifft, die auf grünen Blättern vorkommen, sondern auch bei solchen, die auf bunten Blumenkronen leben.

Grünfärbung

Poulton 49) gelangte durch eine Reihe mühevoller, mit grosser Sorgfalt ausgeführter Untersuchungen, bezüglich deren Einzelheiten auf pterenlarven die Originalarbeiten verwiesen werden muss, zu dem Ergebnisse, dass jede Grünfärbung pflanzenfressender Insektenlarven ohne Ausnahme auf Chlorophyll, jede Gelbfärbung auf Xanthophyll zu beziehen sei.

> Er beobachtete z. B., dass die Larven von Smerinthus ocellatus in ihrer Farbe von einem hellen Gelbgrün bis zu einem dunklen Blaugrün variieren. Die Varietäten können nun aber wilkürlich produziert werden, indem man sie auf Futterpflanzen von der betreffenden Färbung züchtet.

> Die Farbe der Larven von Rumia cratägata variiert zwischen grün und braun. Die Larven besitzen die Eigentümlichkeit, in hohem Grade den Zweigen ihrer Futterpflanze (Hagedorn, Cratägus) zu ähneln. Parallelversuche mit Exemplaren, die einerseits in dunklen Gefässen auf dunklen Zweigen, andererseits aber in mit grünem Papier ausgekleideten Gefässen auf grünen Zweigen aufgezogen wurden, zeigten, dass den Larven die ausgesprochene Tendenz zukommt, sich der Farbe

> ihrer Umgebung anzupassen. In klarster Weise kommt die Abhängigkeit der Farben mancher Lepidopterenlarven von den Pigmenten ihrer Futterpflanzen in nachstehendem Versuche zum Ausdruck. Eier, die von einem Exemplar von Tryphäna pronuba stammten, wurden in 3 Partien geteilt und die ausgeschlüpften Larven zum Teil auf grünen, zum Teil auf etiolierten gelben Blättern, zum Teil endlich auf den weissen pigment-freien Mittelrippen von Kohlblättern aufgezogen. Die beiden ersteren Partien der Larven nahmen die grüne oder braune Färbung an, die den Tieren im natürlichen Zustande eigentümlich ist; das Etiolin vermag also in dieser Hinsicht den gleichen Zweck zu erfüllen, wie das Chlorophyll. Dagegen erwiesen sich jene Larven, welchen weder Chlorophyll noch Etiolin zur Verfügung stand, als unfähig, die grüne oder braune Grundfarbe zu bilden.

> Poulton\*) fasst die Ergebnisse seiner Versuche in folgender Weise zusammen: "Die grüne Farbe des Blutes von pflanzenfressenden Insektenlarven ist accessorischen Ursprunges, insofern sie vom Chlorophyll der Blätter abstammt. Bevor das Chlorophyll aber in das Blut übergeht erfährt es wesentliche Veränderungen. Der grüne Farbstoff gelangt dann aus dem Blute in die Zellen der Körperoberfläche vieler Raupen, geht jedoch bei der Verpuppung wieder in das Blut über. Bei manchen Arten dient er dann zur Färbung der Eier und gelangt so schliesslich

<sup>\*)</sup> Poulton, The colours of animals. International scientific series 68, 1890, p. 79-80.

in den Körper der jungen Larven, denen die grüne Färbung nach dem Ausschlüpfen zum Schutze dient, bevor sie noch Zeit gehabt haben, frisches Chlorophyll aus den Blättern aufzunehmen. Der Uebergang eines accessorischen Farbstoffes auf eine zweite Generation ist eine merkwürdige Erscheinung; sie dürfte jedoch bei manchen Arten (z. B. Smerinthus ocellatus) zweifellos festgestellt sein."

Man würde aber sicherlich sehr fehlgehen, wenn man die Frage über die Natur des grünen Farbstoffes im Blute von Lepidopteren-larven für erledigt halten wollte. So betont Ray-Lankester 64) ausdrücklich, dass aus den spektroskopischen Beobachtungen von Poulton selbst zweifellos hervorgeht, dass das grüne Pigment nicht unver-ändertes Chlorophyll sei. Um aber den Schluss zu ziehen, dass es sich thatsächlich um ein auf dem Wege des Verdauungstraktes aufgenommenes Chlorophyllderivat handle, müssten, nach Ray-Lankester's Meinung, erst eine Anzahl ungelöster Vorfragen erledigt sein. Man müsste vor allem den Beweis erbringen, dass das pflanzliche Chlorophyll durch die Vorgänge im Verdauungskanal wirklich in der Weise verändert werde, dass eine Substanz von dem Verhalten des grünen Blutfarbstoffes daraus entsteht und man müsste ferner zeigen, dass diesem Pigmente die Fähigkeit zukommt, aus dem Digestionstrakte in das Blut hinein zu diffundieren. Wenn allerdings Ray-Lankester von dem Chlorophyllderivate die Fähigkeit verlangt, bei Berührung mit dem Luftsauerstoffe in ein schwarzbraunes Pigment überzugehen, so beruht dies auf einer irrigen Vorstellung. Es ist dem Versasser (vergl. das Kapitel über die Hämolymphe der Insekten) inzwischen gelungen, zu zeigen, dass die Melaninbildung im Insektenblute ein fermentativer Vorgang sui generis sei, der mit der An- oder Abwesenheit eines grünen Pigmentes wohl schwerlich irgend etwas zu thun hat.

Man wird gut thun, sich bezüglich dieser und ähnlicher Beobachtungen gegenwärtig zu halten, dass die Identifizierung des Chlorophylls bisher im wesentlichen nur auf dem Wege spektroskopischer Untersuchung erfolgen konnte. Erst wenn die Erkenntnis der chemischen Beschaffenheit des pflanzlichen Chlorophylls weiter fortgeschritten sein wird, als dies gegenwärtig der Fall ist, wird man in exakterer Weise die Frage in Angriff nehmen können, inwieweit die grünen Farbstoffe der Tiere und Pflanzen miteinander, im chemischen Siune, identisch oder verwandt sind und inwiefern ein genetischer Zusammenhang zwischen beiden besteht.

Die sich hieraus ergebenden Fragen dürften ein um so grösseres, allgemein-biologisches Interesse bieten, als sich hier, wie wohl an wenigen Punkten, Gelegenheit bieten dürfte, der Natur eines ihrer merkwürdigsten Geheimnisse abzulauschen und einen — wenn auch nur beschränkten — Einblick in den Mechanismus zu gewinnen, dessen sie sich bedient, um die wunderbaren Erscheinungen der Mimicry hervorzubringen.

12. Uebrigens hat gerade das vergangene Jahr eine wichtige Entdeckung hinsichtlich der chemischen Natur des Chlorophylls gezeitigt, die wohl geeignet sein dürfte, auch die Frage des "tierischen Chlorophylls" in neuem Lichte erscheinen zu lassen.

Aus Versuchen, die Nencki, jener geniale Forscher, der leider kürzlich durch den Tod der Wissenschaft entrissen worden ist, noch

während der letzten Zeit seines Schaffens gemeinsam mit Zaleski\*) ausgeführt hat, ist zu entnehmen, dass sich ein Hämoglobinderivat, das Hämatoporphyrin, durch energische Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphoniumjodid in "Hämopyrrol" überführen lässt, eine Substanz von der Zusammensetzung C18H13N, welche von den genannten Forschern als ein Isobutylpyrrol oder Methylpropylpyrrol angesprochen wird, jedenfalls aber als ein nahes Derivat des Pyrrols

 $\mathbf{CH}$ HC CH aufgefasst werden kann. Dieselbe Substanz kann nun

aber, nach Versuchen von Nencki und Marchlewski \*\*), auf dem gleichen Wege aus einem der nächsten Derivate des Chlorophylls, dem Phyllocyanin, gewonnen werden.

Damit ist also in exakt chemischer Art der Beweis für die nahe Verwandtschaft des Farbstoffes der Blätter mit dem Hämoglobin erbracht. Beide stammen anscheinend von einer gemeinsumen Muttersubstanz ab, und die Vorstellung, dass sich diese auch im Tierkörper unter gewissen Umständen, anstatt zu Hämoglobin oder einem seiner Derivate, ausnahmsweise zu einer chlorophyllartigen Substanz umgestalten

könnte, hat nichts Befremdendes mehr.

Der Beweis, dass dies in der That geschieht, ist allerdings einstweilen nicht erbracht, und vorderhand dürfte wohl noch die Vorstellung plausibler scheinen, dass auch dort, wo ein chlorophyllähnlicher Farbstoff nicht an pflanzliche Organismen gebunden, sondern als eigentlicher Bestandteil des Tierkörpers auftritt, er in letzter Linie der Pflanzenwelt entstammen und dem mit der Nahrung aufgenommenen Chlorophyll seine Entstehung verdanken dürfte +).

#### Litteratur.

1) Hogg, On the influence of light upon the colour of the River-sponge. (Mag. Nat. Hist. by Charlesworth, N. S., 4, 1840, p. 2259.) Citiert nach Brandt, Mitteil. a. d. zool. Station Neapel, 4, p. 272.

2) Pfankuch, Chemische Untersuchung der Rodenberger Salzsoolen. Ann. der Chemie u.

Pharm., 41, 1842, p. 168.

3) Wöhler, Ueber Sauerstoffentwickelung aus dem organischen Absatz eines Soolwassers. Ann. d. Chemie u. Pharm., 45, 1843, p. 206-209.

4) Ehrenberg, Zusatz zu der vorstehenden Mitteilung von Wöhler. Ann. d. Chemie u. Pharm., 45, 1843, p. 209-211.

5) Siebold, Ueber einzellige Pflanzen und Tiere. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zool., 1, 1847, p. 274.

6) F. Cohn, Beiträge zur Entwickelungsgeschichte der Infusorien. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 3, 1851, p. 264.

7) M. Schulze, Beiträge zur Naturgeschichte der Turbellarien. Greisswald 1851. 8) — Note sur l'identité d'une matière colorante, existant chez plusieurs animaux et identique avec la chlorophylle des végétaux. Compt. rend., 34, 1852, p. 683-685.
9) Schmarda, Zur Naturgeschichte der Adria, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss.

Mathem.-naturw. Klasse, Bd. 4, 2. Teil, 1852, p. 121.

\*) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 34, 1901, p. 907.

\*\*) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 34, 1901, p. 1687-1690. †) Vergl. auch die Angaben über Enterochlorophyll im Abschnitte "Ernährung der Mollusken".

- 10) Saml-Horstmar, Untersuchungen des grünen Stoffes wahrer Infusorien. Ann. d. Physik u. Chemie, 97, 1856, p. 331-333.
- 11) Ray-Lankester, Preliminary notice of some observations with the spectroscope on animal substances. Journ. of Anatomy, 2, 1868, p. 114.
- 12) Abstract of a report on the spectroscopic examination of certain animal substances. Journ. of Anat., 4, 1870, p. 119—129.
  13) Haeckel, Amylum in den gelben Zellen der Radiolarien. Biolog. Studien, 1. Heft, 1870,
- p. 119-127.
- 14) Cienkowsky, Ueber Schwärmerbildung bei Radiolarien. Arch. f. mikrosk. Anat., 7. 1870, p. 372-380.

  15) Ray-Lankester, The mode of occurrence of Chlorophyll in Spongilla, Quarterly Journ.
- Micr. Science, 14, 1874, p. 400-401.
- 16) Chantard, Recherches sur le spectre de la Chlorophylle. Ann. de Chimie et Phys. (5), 3, 1874, p. 53. Compt. rend., 1873, 13. Januar.
- 17) Schenk, Der grüne Farbstoff von Bonellia viridis. Sitzungsber. d. Wiener Akad, d. Wiss.; mathem.-naturw. Klasse, Bd. 72, II. Abt., 1875, p. 581-586.
- 18) F. Leydig, Bemerkungen über Farben der Hautdecken und Nerven der Drüsen bei In-
- sekten. Arch. f. mikrosk. Anatomie, 1876, p. 538—540.

  19) de Negri, Citiert nach Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 9, 1876, p. 84.

  20) Entz, Ueber die Natur der Chlorophyllkörperchen niederer Tiere. Referat über einen am 25. Februar 1876 in Klausenburg gehaltenen Vortrag. Biol. Centralblatt, 1, p. 646-650.
- 21) Sorby, On the chromatological relations of Spongilla sluviatilis. Quart. Journ. Micr. Science, 15, 1878, p. 47-52.
- 22) On the colouring matter of Bonellia viridis. Quart. Journ. Micr. Science, 15, 1878, p. 166-172.
- 23) Ray-Lankester, Chlorophyll in Turbellarian worms and other animals. Quart. Journ. Micr. Science, 19, 1879, p. 424-437.
- 24) Geddes, Sur la fonction de la Chlorophylle avec les Planaires vertes. Compt. rend., 87, 1879, p. 1095--1097.
- 25) O. u. R. Hertwig, Die Actinien, anat. u. histolog. untersucht. 1879, p. 39-44.
- 26) Geddes, Sur la Chlorophylle animale et sur la Physiologie des Planaires vertes. Arch. de Zool., 8, 1879-1880, p. 52-58 (gleichlautend mit 24).
- 27) Krukenberg, Bedenken gegen einige aus neueren Untersuchungen über den Gaswechsel bei Fischen und bei Wirbellosen gezogene Schlussfolgerungen. Vergl. Studien, 1. Reihe, 1. Abt., 1880, p. 160-171 (vergl. auch ibid., 1. Reihe, 2. Abt., p. 73-76).
- 28) Semper, Die natürlichen Existenzbedingungen der Tiere. Internat. wissensch. Biblioth., Bd. 39, 1880.
- 29) Engelmann, Neue Methode der Untersuchung der Sauerstoffausscheidung pflanzlicher und tierischer Organismen. Botan. Zeitschr., 39, 1881, p. 440—447.
  30) Krukenberg, Das Antheagrün. Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., 1881, p. 38—42.
- 31) Brandt, Ueber das Zusammenleben von Algen und Tieren. Verh. d. physiol. Ges. Berlin, 1881, 11. Nov. Biol. Centralbl., 1, p. 524-527.
- 32) Ueber die morphologische und physiologische Bedeutung des Chlorophylls bei Tieren.
  I. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1882, p. 125—151. II. Mitteil. der zool. Station Neapel, 4, p. 191-302.
- 33) Ueber Symbiose von Algen und Tieren. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1883, p. 448 -454.
- 34) Entz, Das Konsortialverhältnis von Algen und Tieren. Biol. Centralbl., 2, 1882-83, p. 451-464.
- 35) Kessler, Zoochlorella, ein Beitrag zu Lehre von der Symbiose. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1882, p. 490-492.
- 36) v. Graff, Monographie der Turbellarien. Leipzig 1882, p. 75-77
- 37) Hamann, Zur Entstehung und Entwickelung der grünen Zellen bei Hydra. Zeitschrift f. wiss. Zool., 37, 1882, p. 457-463.
- 38) Mac Munn, On the Occurrence of Chlorophyll in Animals. Rep. of the British Assoc. for the advance of science, Southport, 1883, p. 532-534. Vergl. auch:
  Proc. of the Birmingham Phil. Soc., 1882-1883, Vol. III, Pt. II, p. 351.
  39) L. Machiati, Chlorophyll bei Aphiden. Bull. Soc. entomologica Italiana, 1883, p. 163
- —164 (citiert nach Journ. R. Microscop. Soc., 1884, p. 49).

  40) Tschirch, Ueber Chlorophyll. Sitzungsber. d. Gesellsch. naturf. Freunde Berlin, 1883, p. 191-193 (citiert nach Zool. Jahresber., 1883, II, p. 108).

41) Ray-Lankester, On the Chlorophyll-Corpuscles and Amyloid deposits of Spongilla and Hydra. Quart. Journ. Micr. Science, 22, 1882, p. 229-254.

42) Geddes, Researches on animals containing Chlorophyll. Nature, 1882, p. 303-305 und 361-362. Abstract of a Paper: "On the Nature and Functions of the yellow cells of Radiolarians and Coelenterates. Roy. roy Soc. of Edinburgh, 1882, 14. Jan.

43) Engelmann, Ueber das tierische Chlorophyll. Pflüger's Archiv f. Physiol., 32, 1883, p. 80—96.

44) Sallit, On the Chlorophyll-corpuscles of some infusoria. Quart. Journ. Microsc. Science, 24, 1884, p. 165-170.

45) Barthélémy, Sur la physiologie d'une Planaire verte (Convoluta Schultzii). Compt. rend.,

99, 1884, p. 197.
46) von Graff, Zur Kenntnis der physiologischen Funktion des Chlorophylls im Tierreiche. Zool. Anz., 1884, No. 177 (Refer. v. Klebs, Biol. Centralbl., 4. 1885, p. 745-748.

47) Ryder, On the Chlorophylloid Granules of Vorticella. Proc. of the Unit. States Nat. Museum Washington, 7, 1884, p. 9-12 (citiert Journ. of the R. Microsc. Soc. (2), V, p. 78). 48) Krukenberg, Vorträge, 1886, p. 102—105.

49) E. B. Poulton, The essential nature of the colouring of Phytophagous Larvae (and their Pupae), with an account of some experiments upon the relation between the colour of such Larvae and that of their foodplants. Proc. roy. Soc. London, 38, 1885, p. 270-318. Vergl. auch eine Reihe von Publikationen im Litteraturverzeichnis "Farbstoffe der Insekten".

50) Mac Munn, Krukenberg's Chromatical Speculations. Nature, 31, 8. Jan. 1885, p. 217.

51) — Chlorophyll in Flustra foliacea (Bryozoa). Yellow cells of Anthea cereus. Chromatology of Sponges. Journ. of Physiol., 8. Proc. Physiol. Soc., 3, 1887, 12. März. 52) Girod, Recherches sur la Chlorophylle des animaux. La matière colorante de l'Hydra

verte, Trav. Labor. Zool. Girod, I, 1888 (citiert nach Zool. Record, 1888).

53) Vogt u. Yung, Traité d'Anatomie comparée, I, 1888, p. 570.

54) Famintzin, Beitrag zur Symbiose von Algen und Tieren. Mém. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Pétersbourg, 1) 36, 1889; 2) 38, 1891.

55) Dangeard, La chlorophylle chez les animaux. Compt. rend., 108, 1889, p. 1313

-1314. 56) — Étude de l'Ophrydium versatile, Botaniste, 2. Série, 1. Fasc., 1890 (citiert nach Famintzin, s. o.).

57) Mac Munn, Contribution to animal Chromatology. Quart. Journ. Micr. Science, 30, 1890, p. 51-96.

58) Beijerinck, Kulturversuche mit Zoochlorellen, Lichengonidien und anderen Algen. Botan. Zeitung, 1890, p. 725, 741, 757, 781.

59) Le Dantec, Recherches sur la symbiose des Algues et des Protozoaires. Annales de l'Inst. Pasteur, 6, 1892, p. 190-198.

60) Bouvier, La chlorophylle animale et les phénomènes de symbiose entre les algues vertes et les animaux. Bull. soc. philomat. de Paris, 8. Série, T. 5, 1893, p. 72.

61) Becquerel u. Brogniart, La matière verte chez les Phyllies, Orthoptères de la famille des Phasmides. Compt. rend., 118, 1894, p. 1299-1303.

62) Couvreur, Note sur les Euglènes. Ann. Soc. Linnéenne Lyon, 44, 1897, p. 99-100.

63) Dastre u. Floresco, Pigments hépatiques chez les invertébres. Arch. de Physiol., T. 10, année 30, 1898, p. 288-303.

64) E. Ray-Lankester, On the green pigment in the intestinal wall of the Annelid Chaetopterus. Quart. Journ. Microsc. Science, 40, 1898, p. 452-453

65) Newbegin, On certain green pigments in Invertebrates. Quart. Journ. Microsc. Science, 41, 1899, p. 410-421.

66) Dastre et Floresco, Recherches sur les matières colorantes du foie et de la bile. Paris, G. Steinheil, 1899.

67) — Contributions à l'étude des Chlorophylles animales du foi des Invertébrés. Compt. rend., 128, 1899, p. 398-400.

68) Dastre, La Chlorophylle du foie chez les Mollusques. Journ. de Physiol. et de Pathol. générale, 1, 1899, p. 111-120.

69) Mac Munn, On the gastric gland of Mollusca and decapod Crustacea, its structure and function. Proc. roy. Soc., 64, 1899, p. 436-439.

70) B. Danilewsky, Sur la Chlorophylle animale. Primo centenario Lazzaro Spallanzani. Reggio-Emilia, 1, p. 133-139 (cit. Zool. Rec., 1900).

# II. Pigmente der niedersten Tierformen.

#### A. Protozoen.

1. Die Untersuchung der Farbstoffe von Protozoen begegnet naturgemäss sehr grossen Schwierigkeiten und es ist daher nicht zu verwundern, dass unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete höchst dürftiger Natur sind.

Ein einladendes Untersuchungsobjekt bieten hier zunächst die Acthalioleuchtend gelben Plasmodien von Aethalium septicum, jene seltsamen, an der Grenze zwischen Tier- und Pflanzenreich stehenden Lebewesen, von denen in diesem Buche bereits wiederholt die Rede war. Krukenberg 8) fand den gelben Farbstoff, das "Aethalioflavin", in Alkohol löslich. Die Färbung schlägt auf Essigsäurezusatz in Orange, mit Natronlauge in bräunlichgelb um; beim Kochen mit Natronlauge wird das Pigment blutrot. Die nächstliegende Annahme wäre nun sicherlich die, es handle sich um ein Lipochrom, also um eines jener im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreiteten Pigmente, deren allgemeine Charakteristik bereits in einem früheren Abschnitte (gelegentlich der Besprechung des Crustaceenblutes) ausführlich erörtert worden ist. Diese Annahme erwies sich aber als irrig; denn es gelingt nicht, den Farbstoff durch Aether oder Petroläther der alkalischen Verseifungsflüssigkeit zu entziehen; erst nach Neutralisation mit Essigsäure geht er in Aether über. Auch geben Lösungen des Acthalioflavins kein deutliches Absorptionsband.

Nach Reinke und Rodewald wird in den jungen Fruchtkörpern der Myxomyceten zuerst ein farbloses Chromogen gebildet, welches dann durch Oxydation in einen blauschwarzen Farbstoff übergeht; dieser wird in den Sporenmembranen aufgespeichert und lässt sich daraus

durch kein Lösungsmittel gewinnen.

Ob das Aethalioflavin selbst jenes Chromogen sei, ist den vorliegenden Daten nicht zu entnehmen. Die Angabe Krukenberg's, derzufolge der genannte Farbstoff sich mit konzentrierter Schwefelsäure tiefviolett färbt, berechtigt nicht ohne weiteres zu diesem Schlusse. Man wird schwerlich mit der Vermutung fehlgehen, dass das Auftreten des dunkelgefärbten Produktes in den lebenden Plasmodien mit fermentativen Vorgängen zusammenhänge, und es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass Bertrand\*) und Bourquelot, in Bestätigung älterer Angaben Schönbein's, bei der Bläuung frischer Schnittflächen von Pilzen ein Ferment, die Laccase, beteiligt fanden. Es ergiebt sich also die Aufgabe, in den Plasmodien der Myxomyceten nach Laccase, insbesondere aber auch nach tyrosinaseartigen Fermenten (s. oben "Farbstoffsekretion der Mollusken") zu suchen und festzustellen, ob das Aethalioflavin oder aber eine andere (mutmasslich der aromatischen Reihe angehörige) Substanz die Rolle eines Chromogens spiele.

2. Dass aber Lipochrome bei den Protozoen keineswegs fehlen, Farbstoff geht aus der Untersuchung des schön roten Farbstoffes eines Flagel- Euglena laten, Euglena sanguinea, hervor. Dieser wurde zuerst v. Wittich 1) sanguinea

<sup>\*)</sup> Compt. rend., 133, Dec. 1901, p. 1233—1236.

studiert, der einen Teich mit einer fingerdicken rahmartigen, ziegelroten, aus diesen Organismen bestehenden Schicht bedeckt fand; später beschäftigten sich noch Bütschli<sup>4</sup>), Krukenberg<sup>5</sup>), Garcin<sup>6</sup>), Visart<sup>7</sup>) und Kutscher<sup>8</sup>) mit diesem Pigmente. Dasselbe lässt sich aus dem getrockneten Protoplasma mit Aether oder kochendem Alkohol extrahieren. Beim Eindunsten der Lösungen oder auch beim Zusatz von Alkohol zur ätherischen Lösung krystallisiert der Farbstoff in schönen granatroten Oktaedern, zuweilen aber auch in harnsäureähnlichen Wetzsteinformen aus. Derselbe ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff u. dergl., schwerer löslich in Alkohl, ganz unlöslich in Wasser, auf dem die Krystalle schwimmen. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 103—105° C und wird von kochenden Alkalien nicht angegriffen, derart, dass man sie der alkalischen Verseifungsflüssigkeit durch Lösungsmittel unverändert entziehen kann. Der Lipochromeharakter manifestiert sich auch darin, dass konzentrierte Schwefelsäure eine blaue, Salpetersäure eine grünliche Färbung hervorruft.

Nach Būtschli<sup>4</sup>) ist die rote Euglena nur eine Varietät der grünen Euglena viridis, indem der grüne Farbstoff vom roten verdeckt wird. Von den chlorophyllführenden Protozoen war bereits im vorigen Abschnitte die Rede. Die von Visart<sup>7</sup>) geäusserte Vermutung, das rote Pigment der Euglena sanguinea sei mit dem Chlorophyll verwandt, erscheint unhaltbar, seitdem man weiss, dass das Chlorophyll zu den Verbindungen der Hämatinreihe in naher Beziehung steht; von einer Verwandtschaft dieser letzteren mit den Lipochromen kann aber wohl

keine Rede sein.

Farbstoff von Stentor coeruleus

Ray-Lankester<sup>2</sup>) gelangte durch einen seltsamen Zufall dazu, den blauen Farbstoff, der sich in Form von Körnchen in der corticalen Schicht von Stentor coeruleus findet, zu untersuchen. In einem Teiche auf Java, der von blauen Stentoren wimmelte, fanden sich Exemplare des Wurmes Chätogaster diaphanus, deren Magen mit einer Masse unverdauter Stentoren dicht vollgepropft war. Die vollkommene Durchsichtigkeit der Würmer gestattete eine direkte Untersuchung der blauen Masse und es ergab sich, dass es sich hier um einen der im Tierreiche nicht allzu zahlreichen Farbstoffe handelt, die ein charakteristisches Absorptionsspektrum geben. Dasselbe besteht aus 2 Streifen, einem in Rot vor C und einem in Grün zwischen D und E. Die Färbung wird von verdünnten Säuren nicht verändert, von Alkalien vertieft.

# B. Spongien.

Lipochrome

1. Lipochrome. Die gelben und rotgelben Spongienfarbstoffe sind, gleich der grossen Mehrzahl ähnlich gefärbter Pigmente bei anderen wirbellosen Tieren, fast ausnahmslos Lipochrome. Hierher gehören die Pigmente von Suberites, Tedania, Papillina, Tethya und anderen Schwämmen. Man verfährt zum Zwecke ihrer Untersuchung am besten so, dass man die Spongien mit Alkohol auskocht, die alkoholische Lösung durch Erhitzen mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge verseift, den Alkohol vertreibt, den wässerigen Rückstand mit Kochsalz sättigt und mit Petroläther extrahiert. Nimmt Petroläther

keinen Farbstoff mehr auf, so kann man oft durch Aether noch einen

rodophanähnlichen Farbstoff extrahieren [Krukenberg 15)].

Diese Farbstoffe enthalten weder Kupfer, noch Eisen, noch Mangan. Sie sind unlöslich in kaltem sowie in heissem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Fetten und ätherischen Oelen. Die rot oder gelb gefärbten Lösungen geben 2 oder 3 Absorptionsbänder im blauen und violetten Teile des Spektrums und können mit Salzsäure und Alkalien unzersetzt eingedampft werden. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure bewirkt Zersetzung unter Auftreten einer blauen oder blaugrünen Färbung.

Die Lipochrome sind sehr lichtempfindlich. Bestreicht man ein Papier mit dem tieforangeroten Aetherextrakt eines Suberites und setzt es einige Stunden lang dem Sonnenlichte aus, so erfolgt vollständige Entfärbung; es bleibt eine wachsartige Masse mit perlmutterartigen Flitterchen zurück. Da die Anbildung der Kryställchen mit der Entfärbung angeblich proportional fortschreitet, nimmt Krukenberg 10, 13) an, dass dieselben aus dem Bleichungsprodukte bestehen. Es soll sich um eine cholesterinartige Substanz handeln, die im Wasser unlöslich, in Chloroform und Aether leicht, in heissem Alkohol weniger leicht lös-Wird dieselbe in Chloroform aufgenommen und konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, so tritt, analog wie beim Cholesterin, eine intensiv rote Färbung ein. Die Substanz unterscheidet sich aber vom Cholesterin durch die Krystallform\*) und dadurch, dass Jod unter Zusatz konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung giebt. Ahaltiges Terpentinöl bewirkt die Entfärbung der Lipochrome. Auch ozon-

Die chemische Natur dieser Lipochrome ist gänzlich dunkel. Manche der Spongienarten, die sie enthalten, wie z. B. Suberites, sind aber so häufig, dass es bei einiger Ausdauer gelingen dürfte, ausreichende Quantitäten des Pigmentes zu sammeln und das krystallinische Umwandlungsprodukt zur Analyse zu bringen. Sollte sich die Verwandtschaft desselben mit dem Cholesterin bestätigen, so wäre damit ein wertvoller Anhaltspunkt gewonnen, um zu beurteilen, in welcher Kategorie chemischer Substanzen die Lipochrome überhaupt unterzu-

bringen wären.

2. Gelber Farbstoff der Aplysina-Arten. Einer ganz anderen Aplysino-fulvin Klasse von Pigmenten gehört der leuchtend gelbe Farbstoff von Aplysina aërophoba an. "Nimmt man den Schwamm aus dem Wasser", berichtet F. E. Schulze<sup>9</sup>), so tritt nach einiger Zeit an der Oberfläche eine anfangs grünlich blaue, darauf intensiv preussischblaue Farbe auf, welche grell gegen das leuchtende Gelb der Umgebung absticht. Allmählich wird dann der ganze Stock dunkelblau... Dieser merkwürdige Farbenwechsel tritt übrigens nicht nur an der Oberfläche, sondern auch noch an den inneren Teilen auf, sobald diese mit der Luft auf Bruchflächen etc. in direkte Berührung kommen. Unter Einwirkung von Spiritus wird die ganze Schwammmasse dunkel braunviolett. färbt sich der benutzte Spiritus, aus welchem dann bald am Boden und an den Wänden des Gefässes ein brauner, körniger Niederschlag sich absetzt."

<sup>\*)</sup> Krukenberg 13), p. 114.

Erwärmt man den Schwamm, so bemerkt man bereits bei 70° eine Violettfärbung. Bei Siedehitze erfolgt momentane Schwärzung sowohl des schwefelgelben Stockes, als auch eines mit Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol daraus bereiteten Extraktes. Saure Lösungen des Farbstoffes verändern beim Kochen ihre Farbe nicht; neutralisiert man aber hinterher, so tritt die Schwärzung ein. Werden Querschnitte des gelben Stockes mit Ammoniak, Ammoniumkarbonat oder Schwefelammon betupft, so färben sie sich sogleich bräunlich oder blauschwarz. Auch Schwefelwasserstoff und Chloroformwasser beschleunigt die Verfärbung. Natriumkarbonat, auf den lebenden Schwamm gebracht, beschleunigt angeblich die Schwärzung nicht. Wird der Aplysinastock aber ausgepresst und der Saft nunmehr mit Soda versetzt, so tritt sogleich eine blauschwarze Färbung ein. Es soll also hier ein Unterschied zwischen lebendem Gewebe und Presssaft bestehen [Krukenberg 13, 15)].

Die Verfärbung ist vom Sauerstoffzutritte abhängig und bleibt daher in einer Kohlensäure-, Kohlenoxyd- oder Wasserstoffatmosphäre aus. Krukenberg 15) entwickelt die Vorstellung, dass Fermente bei dem Vorgange beteiligt seien, insoferne durch das Kochen ein "Reduktionsferment" beseitigt wird und der Farbstoff, das "Aplysinefulvin", dann sogleich der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft

anheimfällt.

Der Farbstoff ist nicht auf die vorgenannte Species beschränkt. Auch Aplysina sulfurea, die sich in der Adria in Form gelber Schwammkrusten auf Steinen u. dergl. findet, enthält das gleiche Pigment\*).

Floridine

- 3. Floridine. Krukenberg 15) fasste eine Kategorie von schön rosenrot gefärbten Spongienfarbstoffen unter der Bezeichnung "Floridine" zusammen. Hierher gehören die Pigmente der Hircinia variabilis und der Renieren. Diese Farbstoffe sind durch ihre Löslichkeit in Wasser, sowie durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff von den Lipochromen scharf unterschieden. Die wässerigen, rosafarbigen Lösungen entfärben sich beim Erwärmen, werden von Ammoniak mit grünblauer oder brauner Farbe gefällt und sind durch ihre schöne violette oder grüne Fluorescenz ausgezeichnet.
- 4. Schliesslich sei noch erwähnt, dass Mac Munn 16, 19) bei einigen Arten von Halichondria, Leucania, Halina u. A. durch spektroskopische Untersuchung einen hämatinartigen Farbstoff (Histohāmatin) gefunden zu haben glaubt. Der genannte Autor hat ferner den roten Farbstoff von Suberites Wilsonii (Spongioporphyrin), der durch seine Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure ausgezeichnet ist, als ein Pigment sui generis eingehend studiert.

llistohamotine

#### C. Cölenteraten.

Es ist nicht zu verwundern, dass die Farbstoffe der Cölenteraten oft zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden sind. Steht doch jeder Beobachter, der am Meeresstrande verweilt, unter dem Ein-

<sup>\*)</sup> Grantia coriacea enthält ein Chromogen, dass sich beim Kochen dunkelgrün färbt und das an Krukenberg's Aplysinofulvin erinnert.

drucke der Farbenschönheit, die so zahlreichen Repräsentanten dieses Tierkreises eigentümlich ist, und wohl jeder Besucher eines Seewasseraquariums freut sich an dem blumenhaften, in bunter Farbenfülle wechselnden Habitus der Seerosen und Seeanemonen. Doch vermag dergleichen wohl nur eine schwache Vorstellung von der Farbenherrlichkeit der Korallenbänke der tropischen Mecre zu geben, die zu beschreiben selbst nüchterne Beobachter nicht müde werden. "Diese Pracht zu schildern", schreibt Haeckel\*), "vermag keine Feder und kein Pinsel. Die begeisterten Schilderungen von Darwin, Ehrenberg, Ransonnet und anderen Naturforschern, die ich früher gelesen, hatten meine Erwartungen Sie wurden aber durch die Wirklichkeit übertroffen. Ein Vergleich dieser formenreichen und farbenglänzenden Meerschaften mit den blumenreichsten Landschaften giebt keine richtige Vorstellung. Denn hier unten in der blauen Tiefe ist eigentlich alles mit bunten Blumen überhäuft und alle diese zierlichen Blumen sind lebendige Korallentiere. Die Oberfläche der grösseren Korallenbänke ist mit Tausenden von lieblichen Blumensternen bedeckt. An den verzweigten Bäumen und Sträuchern sitzt Blüte an Blüte. Die grossen bunten Blumenkelche zu deren Füssen sind ebenfalls Korallen. Ja sogar das bunte Moos, das die Zwischenräume zwischen den grösseren Stöcken ausfüllt, zeigt sich bei genauerer Betrachtung aus Millionen winziger Korallentierchen gebildet. Und alle diese Blütenpracht übergiesst die leuchtende arabische Sonne in dem krystallhellen Wasser mit einem unsagbaren Glanze."

Versuchen wir nunmehr, zur Nüchternheit chemischer Betrachtung zurückkehrend, in die über die Pigmente der Cölenteraten vorliegenden

Angaben einige Ordnung zu bringen.

1. Die blauen Pigmente der Medusen. Beginnen wir mit dem blauen Pigmente, das dem Schirme der Rhizostomen und anderer

Medusen seine schöne Färbung erteilt.

Das Pigment besteht aus feinen Körnchen, die in dem gelatinösen, farblosen Gewebe verteilt sind und in situ zu entstehen scheinen. Die blaue Färbung des Schirmes ist insbesondere an der Peripherie intensiv. Es empfiehlt sich daher, zum Zwecke der Untersuchung des Pigmentes nicht den ganzen Schirm zu verarbeiten, sondern eine etwa 5 mm breite Zone desselben abzuschneiden [Blanchard 80]].

Bringt man die Stücke in destilliertes Wasser, so geht der Farbstoff, sobald die Gewebe absterben, in Lösung. Man erhält so eine blauviolete Lösung, während das Gewebe sich entfärbt. Wird die Lösung erwärmt [Krukenberg 28]: 55—60°; Blanchard 30): 40—45°; Colasanti 34): 50°] so wird sie lachsfarben oder rosenrot; in der Siede-

hitze verschwindet die Färbung vollständig.

Die blaue Lösung zeigt eine geringe Fluorescenz mit roter Farbe. Bei spektroskopischer Untersuchung bemerkt man 3 Absorptionsstreifen: einen im Orangegelb zwischen C und D, einen im Gelbgrün hinter D und einen im Grünblau. Der erste Streifen ist am besten ausgeprägt [Krukenberg 28), Blanchard 30), Colasanti 34), Mac Munn 35)]. Der dritte Streifen wurde von Mc Kendrick 26) übersehen.

Der blaue Farbstoff wird von Säuren rot gefärbt, jedoch nicht gefällt [der von Krukenberg 28) beobachtete Niederschlag dürfte auf die

Cyanein

<sup>\*)</sup> Citiert nach Brehm's Tierleben, 3. Aufl., Bd. 10, p. 610. Fürth, Vergl. chem. Physiologie.

Säurefällung einer globulinartigen Eiweisssubstanz zu beziehen seinl. Ein Ueberschuss starker Mineralsäuren veranlasst Entfärbung. Alkalien bewirken Amethystfärbung und dann Bildung eines Niederschlages unter Entfärbung der Flüssigkeit. Der Niederschlag ist ein amorphes Pulver, das sich in Säuren mit rosenroter Farbe löst [Colasanti 34]].

Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Seine Lösungen werden von Bleiacetat und Tannin, nicht aber von Quecksilberchlorid gefällt [Krukenberg 28]] und von Ozon, Chlor, Brom, Schwefelammonium, Kaliumpermanganat, von Alkohol und Aether, nicht aber von nascierendem Wasserstoff entfärbt [Colasanti 34)].

Der Farbstoff ist kupferfrei und besitzt keine Aehnlichkeit mit dem blauen Blutpigmente der Mollusken und Crustaceen, dem Hämocyanin. Dagegen erinnert er in seinem spektralen Verhalten an den blauen Farbstoff von Stentor coeruleus (s. o.). Der von Ray Lankester 21) und A. und G. de Negri 22) studierte Farbstoff von Velella limbosa giebt ganz ähnliche Reaktionen; bei spektroskopischer Untersuchung wurden jedoch die charakteristischen Absorptionsstreifen des Cvaneïns vermisst.

Pelagein

2. Eine Substanz grundverschiedener Art ist sicherlich das "Pelagein", der violette Farbstoff der Meduse Pelagia. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eiscssig, besonders leicht aber in Schwefelkohlenstoff. Griffiths und Platt 38) extrahierten die Medusen mit kochendem Alkohol, dampften die Lösung ein, behandelten den Rückstand mit Soda und zogen schliesslich den Farbstoff mit Schwefelkohlenstoff aus. Sie erhielten so eine amorphe Masse von violetter Farbe, die sie analysierten: sie glauben dem Pigment die Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>7</sub> zuschreiben zu dürfen. Irgend welche Garantien für die chemische Einheitlichkeit des analysierten Materials fehlen. Das Pelagein giebt kein charakteristisches Absorptionsspektrum.

Farhstoff

3. Von dem von Moscley 28) und Liversidge 40) untersuchten der blauen Koralle (Heliopora coerulea) muss man auch wohl annehmen, dass er eine Substanz sui generis darstellt. ist unlöslich in Aether, Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. wenig löslich in Aceton, löslich in heissem absolutem Alkohol (nach vorausgegangener Behandlung mit Salzsäure) ebenso wie auch in kochendem Eisessig und anderen organischen Säuren; er ist ferner unlöslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, löslich dagegen in Alkalien. Die grünen Lösungen werden von Chlorwasser und Terpentin, ebenso wie auch von nascierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) entfärbt und zeigen keine Absorptionsstreifen.

Hämatin

4. Farbstoffe der Hämatinreihe. Mac Munn 31) entdeckte bei sorgfältiger spektroskopischer Untersuchung, dass gewisse Scerosen (Aktinia mesembryanthemum, Bunodes crassicornis, verschiedene Sagartiaarten) einen zu dem Hämatin in naher Beziehung stehenden roten Durch Extraktion mit Kalilauge oder Alkohol Farbstoff enthalten. erhielt er eine Lösung, deren Spektrum demjenigen des alkalischen Hämatins glich und sich auf Zusatz von Ammoniumsulfid in das Spektrum des Hämochromogens (reduzierten Hämatins) verwandelte. Nach Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure kam ein Hämatoporphyrinspektrum zum Vorscheine.

Moseley 28) fand bei zahlreichen Korallen, Aktinien, Hydroidpolypen Hamatound Quallen (und zwar vorzugsweise bei Tiefseeformen) einen durch sein spektrales Verhalten wohlcharakterisierten Farbstoff, den er als "Polyperythrin" bezeichnete. Dieses Pigment ist unlöslich in Wasser, Glycerin, Alkohol und Aether, sowie auch in Alkalien. Mit Mineralsäuren erhält man eine rosenrote Lösung mit grünem Dichroismus, aus der Alkalien einen braunen Niederschlag fällen. Interessanterweise war nun aber Mac Munn 32), dem Moseley Proben seines Polyperythrins übermittelt hatte, in der Lage, zu konstatieren, dass dasselbe mit Hämatoporphyrin identisch sei.

Bekanntlich ist das Hämatoporphyrin ein eisenfreies Spaltungsprodukt des Hāmatins, das nach Nencki und Sieber dem Bilirubin der Wirbeltiergalle isomer und nahe verwandt ist. Durch Oxydation des Bilirubins erhält man das Biliverdin. Vergegenwärtigt man sich diesen Zusammenhang, so gewinnt eine Beobachtung von Mac Munn über das gelegentliche Vorkommen von Biliverdin bei manchen Aktinien ein besonderes Interesse. Im Mesoderm mancher Exemplare von Aktinia mesembryanthemum bemerkt man zuweilen eine grüne Färbung. Durch Extraktion mit saurem Alkohol wurde eine grüne Lösung erhalten, welche die Gmelin'sche Reaktion in typischer Weise gab und in deren Verlaufe genau dieselben Veränderungen des spektralen Verhaltens zeigte, wie eine Biliverdinlösung.

Während also bei höheren Tieren, von den Echinodermen und Würmern angefangen, ein Derivat des Hämatins, das Hämoglobin, in der Hämolymphe verbreitet auftritt, wird das erstere auch bei den niederen Tierformen des Cölenteratenkreises nicht ganz vermisst, insofern man hier dem Hämatin und seinen Derivaten in der Gestalt von

Tegumentfarbstoffen begegnet.

5. Pigmente anderer Kategorien. Man würde aber sehr fehlgehen, wenn man alle roten Cölenteratenfarbstoffe für Hämatinderivate halten wollte. Davon ist sicherlieh keine Rede. Wir sind vielmehr, trotz der sehr mangelhaften Charakteristik der betreffenden Pigmente, in der Lage, anzunehmen, dass hier eine ganze Anzahl von Farbstoffkategorien existieren müsse.

Ein schön roter, bei Aktinien verbreitet vorkommender Farbstoff Aktinio-(Aktiniochrom), den Moscley 20) in den Tentakeln von Bunodes crassicornis entdeckt hat, erinnert an die Hämatinderivate, ist aber durch sein spektrales Verhalten von denselben unterschieden [Mac Munn 81)].

Cerianthus membranaceus enthält ein purpurfarbiges Pigment Pupuridin (Purpuridin), das in verdünnten Säuren und Lipochromlösungsmitteln unlöslich ist, jedoch leicht in ammoniakhaltiges Wasser übergeht, keine Absorptionsbänder giebt und durch konzentrierte Mineralsäuren entfärbt wird [Krukenberg 28)].

Manche rosafarbige und purpurrote Korallen sollen nach Kruken- Floridine berg 28) ihre schöne Färbung "Floridinen" (s. o.) verdanken, wasserlöslichen Pigmenten, die durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet sind; durch Siedehitze und Alkohol werden dieselben momentan entfärbt; die Lösungen zersetzen sich jedoch auch beim einfachen Stehen im Lichte ziemlich schnell. Krukenberg behauptet, es handle sich um einen Reduktionsvorgang: "Ist die Zersetzung der Floridine noch nicht zu weit vorgeschritten, so gelingt es regelmässig, durch Schütteln mit Luft das

farblose Reduktionsprodukt in das Floridin zurückzuverwandeln." Sonder-

lich plausibel klingt diese Angabe aber gerade nicht.

Lipochrom

6. Viele rote Farbstoffe von Cölenteraten gehören zweifellos der Kategorie der Lipochrome an; so die Pigmente von Tubularia, Pennaria, Antennularia, Astroides, das Gorgonidenrot u. a.

[Mercjkowski<sup>25</sup>), Krukenberg<sup>27</sup>)].

Merejkowski<sup>25</sup>) schrieb den Farbstoffen dieser Kategorie eine respiratorische Bedeutung zu, weil er gefunden zu haben glaubte, dass sie sich vorzugsweise in den Organen mit reichlichem Sauerstoffbedürfnis, sowie auch in jenen Geweben finden, die mit dem Wasser in unmittelbare Berührung kommen und dass sie besonders bei festsitzenden Organismen auftreten, die hinsichtlich ihrer Sauerstoffversorgung den freilebenden Tieren gegenüber im Nachteile sind. Es bedarf wohl kaum einer Erwähnung, dass mit Argumenten dieser Art ein Beweis für die respiratorische Natur eines Pigmentes nicht erbracht werden kann. Dass ein Lipochrom aber in Wirklichkeit imstande sei, Sauerstoff chemisch zu binden, hat noch niemand gezeigt. Wenn Mercjkowski zugunsten seiner Hypothese die Thatsache anführt, dass jene Tiere, die reichlich sauerstoffproduzierende Algen enthalten, im allgemeinen wenig Pigment ("Tetronervthrin") führen, so liegt dabei eine Verwechselung von Ursache und Wirkung vor. Das an sich richtige Faktum erklärt sich, wie bereits früher erwähnt wurde, einfach in der Weise, dass jene Tiere, welche reichlich rotes Pigment in ihren Geweben führen, aus optischen Gründen ungünstige Verhältnisse für die Ansiedelung grüner, auf Lichtzutritt angewiesener Algen bieten.

Krukenberg bezeichnet den roten Farbstoff der Edelkoralle als eine Verbindung eines Lipochroms mit Kalk ("Rhodophankalk"). In Wirklichkeit beschränken sich aber seine Feststellungen auf die Thatsachen, dass die roten Skelettstücke, mit Salpetersäure betupft, eine Blaufärbung zeigen, dass sie nach Behandlung mit Salzsäure und Durchtränkung mit einem ätherischen Oele bei direkter spektroskopischer Beobachtung keine Absorptionsstreifen geben und dass die Färbung so "echt" ist, dass man ihr mit Extraktionsmitteln nicht beikommen kann. Wie Krukenberg aber in Erfahrung gebracht hat, dass es sich um ein Lipochrom im allgemeinen, um Rhodophan im besonderen handle, ist

seinen Schriften nicht zu entnehmen.

Uranidin

7. Bei gelben Korallen bemerkt man eine ähnliche Erscheinung wie bei gewissen gelben Spongien (s. o.): sie schwärzen sich beim Absterben. Werden lebende Korallen erwärmt, so beobachtet man bei 56° das Auftreten der Verfärbung. Diese rührt von der Veränderung eines in Wasser, Alkohol, Aether Chloroform, Petroläther u. s. w. löslichen, gelben Farbstoffes her, der in eine in Wasser unlösliche melaninartige Modifikation übergeht. Es wäre festzustellen, ob derselbe nicht mit dem Aplysinofulvin identisch sei. Krukenberg 26) bezeichnet Pigmente dieser Art als "Uranidine".

Ueber den braunen, wenig charakteristischen Farbstoff maucher Medusen (Chrysaora) finden sich bei *Mc Kendrick*<sup>26</sup>) und *Mac Munn*<sup>35</sup>) einige Angaben.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Krukenberg gegenüber den Feststellungen anderer Forscher (s. o. Chlorophyll) daran festhielt, dass

din Grünfärbung mancher Aktinien nicht von parasitischen Algen, sondern von echten tierischen Pigmenten herrühre.

#### Litteratur.

#### A. Protozoen.

- 1) v. Wittich, Ueber den Farbstoff von Euglena sanguinea. Virchow's Archiv, Bd. 27, 1863, p. 573.
- 2) E. Ray-Lankester, The colouring matter of Stentor coeruleus. Quart. Journ. Microsc. Science, 13, 1873, p. 139-141.
- 3) Krukenberg, Die Pigmente. Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abt., 1882, p. 51-53.
- 4) Bütschli, Bronn's Klassen und Ordnungen, Protozoa, 2. Abt., 1883-1887, p. 733.
- 5) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Vorträge, 1886, p. 122.
  6) A. G. Garcin, Pigment von Euglena sanguinea. Journ. de Botan. (Morot), 3, p. 189

  —194 (citiert nach Journ. of the roy. Micr. Society, 1889, p. 768).
- 7) O. Visart, Atti della Società Toscana di Scienze (Pisa), 7, 1890, p. 92-99 (citiert Journ. of the roy. Micr. Society, 1890, p. 732).
- 8) F. Kutscher, Beitrag zur Kenntnis der Euglena sanguinea. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 24, 1898, p. 360-363.

#### B. Spongien.

- 9) F. E. Schulze, Die Familie der Aplysiniden. Zeitschr. f. wiss. Zool., 30, 1878, p. 387, 396, 416.

- 10) Krukenberg, Ueber Reservestoffe. Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 46—52.
  11) Tetronerythrin in Schwämmen. Centralbl. f. d. med. Wiss., 17, 1879, p. 705—706.
  12) Ueber tierische Farbstoffe und ihre physiologische Bedeutung. Vergleich. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 67-73.
- 13) Ueber Spongiensarbstoffe und ihre funktionelle Bedeutung. Vergl. Studien, 1. Reihe, 3. Abt., 1880, p. 111-113.
- 14) C. D. Merejkowski, Sur la tetronerythrine dans le règne animal. Compt. rend., 93, 1881, p. 1029.
- 15) Krukenberg, Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abt., 1882. 1. Das Rosa der Hircinia variabilis, p. 30-36. 2. Die Floridine der Renieren, p. 36-40. 3. Ueber die melanotische Verfärbung der Uranidine, p. 41-49. Ueber Respirationsfermente, p. 57-61. 5. Die Lipochrome der Spongien, p. 108-115. Vergl. auch: Vergl. Studien, 2. Reihe, 4. Abt., p. 179, Anmerkung.
- 16) Mac Munn, On the Chromatology of some British Sponges. Journ. of Physiol., 9, 1888, p. 1—25. Vergl. auch: Journ. of Physiol., 8. Proc. of the Physiol. Society, 1887, p. XI und XII.

  17) Vosmaer. Spongien. Bronn's Klassen und Ordnungen, Bd. 2, 1. Teil, 1887, p. 436
- -439.
- 18) J. Hornell, Notes on animal coloration. Journ. Marine Zool, and Microscopy, 1, 1893, .. p. 3-8 (cit. Zool. Record, 1893).
- 19) C. A. Mac Munn, On Spongioporphyrin, the Pigment of Suberites Wilsonii. Quart. Journ. Microsc. Science, 43, 1900, p. 337-349 (cit. Zool. Centralbl., 7, p. 922).

#### C. Cölenteraten.

- 20) H. N. Moseley, On Actiniochrom, a colouring matter of Actinias, which gives an Absorption-Spectrum. Quart. Journ. Micr. Science, 13, 1873, p. 143-144.
- 21) E. Ray-Lankester, The colouring matter of Stentor coeruleus. Ibid., p. 142 (enthält Angaben über das Pigment von Velella).
- 22) A. u. G. de Negri, Sulla materia colorante della Velella limbosa. Gaz. chimica ital.,
- 7, 1877, p. 219. Vergl. auch: Ber. d. deutsch. chem. Ges., 10, p. 1099.
  23) H. N. Moseley, On the colouring matters of various animals and especially of deapsea forms, dredged by H. M. S. Challenger. Quart. Journ. Microsc. Science, 17, 1877, p. 2.
- 24) G. de Plessis, Remarques sur la coloration des Hydres etc. Bull. de la Soc. Vaudoise des Sciences natur. (Lausanne), 15, 1877, p. 117-120.
- 25) C. de Mereikowski, vergl. No. 14.

- 26) Mc Kendrick, On the colouring matter of Jelly-fishes. Journ. of Anat. and Physiol., 15 1881, p. 261-264.
- 27) Krukenberg, Das Gorgonidenrot und kritische Bemerkungen zu Merejkowski's angeblicher Entdeckung des Zoonerythrins bei wirbellosen Tieren. Vergl. Studien, 2. Reihe, 2. Abt., 1882, p. 92-93.
- 28) Die Pigmente. Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abt., 1882. 1. Ueber das Cyanein, p. 62-71. 2. Beiträge zur Kenntnis der Aktinienfarbstoffe, p. 72-73.
   29) Die Farben der lebenden Korallen des roten Meeres. Vergl. Studien, 2. Reihe,

4. Abt., 1882, p. 172-187.

30) R. Blanchard, Note sur la matière colorante bleue du Rhizostome de Cuvier. Bull. de la Soc. 2001., 7, 1882, p. 402-404; gleichlautend auch: Compt. rend. Soc. Biol. (7), 4, 1882, p. 724—726. Zool. Anzeiger, 6, p. 67—69.

31) C. A. Mac Munn, Observations on the chromatology of Actiniae. Proc. roy. Soc.

38, 1885, p. 85—87. Philos. Transactions, 176, 1885, p. 641—663. Referat von Behrens, Biol. Centralbl., 5, p. 352.

32) — On the presence of haematoporphyrin in the integument of certain invertebrates.

Journ. of Physiol., 7, 1886, p. 249—251.
33) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Vorträge, 1886, p. 125—130.
34) J. Colasanti, Das blaue Pigment der Hydromedusen. Untersuch. zur Naturlehre von Moleschott, 13, 1888, p. 471-490. Ann. di chimica e farmacia (4), 5, p. 110-111. Atti della R. Accad. med. di Roma, 1886.

35) C. A. Mac Munn, Contributions to animal chromatology. Quart. Journ. Microsc. Science, 30, 1889, p. 84—88.

36) J. W. Fewkes, On a method of defence among certain Medusac. Annals and Magazine of Natural History, 4, 1889, p. 342-350 (cit. Journ. of the roy. Micr. Society, 10, 1890, p. 49).

37) A. B. Griffiths, Physiology of Invertebrata. London 1892, p. 209-219.

38) — u. Platt, Sur la composition de la Pelagéine. Compt. rend., 121, 1895, p. 451 452. Vergl. auch: The Nature, 53, p. 564. Journ. Americ. Chemical Soc., 17,

39) M. J. Newbigin, Colour in nature. London, John Murray, 1898, p. 79-95.

40) Liversidge, Der blaue Farbstoff in Korallen und anderen tierischen Organismen. Chem. News, 80, 1899, p. 29-31, 41-43. Vergl. auch: Journ. of the Roy. Soc. N. S. Wales, 32, p. 256-268.

# III. Pigmente der Echinodermen.

Lipochrome

1. Lipochrome. Manche Echinodermen, so namentlich gewisse Seesterne, sind durch eine leuchtend gelbrote Färbung ausgezeichnet, die sie der Gegenwart von Lipochromen in ihren Tegumenten verdanken.

Extrahiert man die Tegumente von Astropecten aurantiacus\*) oder Uraster rubens mit Alkohol, so erhält man eine schön orangerote Lösung, die bei spektroskopischer Untersuchung 2 Absorptionsstreifen im grünblauen Teile des Spektrums zeigt. Das Pigment ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w., widersteht der Einwirkung kochender Alkalilaugen und giebt mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure die charakteristischen Lipochromreaktionen [Merejkowski2], Krukenberg 5), Mac Munn 9), Heim 10)].

<sup>\*)</sup> Heim 10) fand neben roten auch violette Exemplare von Astropecten aurantiacus. Bei näherer Untersuchung stellte es sich aber heraus, dass die Violettfärbung von einer symbiotischen Alge (Rytiphlaca tinctoria) herrührt, die auch anderen Tieren. z. B. Austern (s. u.) eine charakteristische Färbung erteilt.

Griffiths und Warren 16) extrahierten den Farbstoff von Uraster rubens mit kochendem Alkohol, behandelten den nach Abdunsten des Alkohols zurückbleibenden Rückstand mit Sodalösung und brachten schliesslich das Lipochrom mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff in Lösung. Die Analyse der so erhaltenen amorphen Substanz ergab C 64,15 %, H 6,07 %, N 18,05 %, woraus die Autoren die Formel C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> berechneten. Angesichts des Umstandes, dass für die chemische Reinheit des analysierten Materiales keinerlei Sicherheit geboten ist, muss zwar der Schluss, dass es auch stickstoffhaltige Lipochrome gebe, einstweilen als voreilig bezeichnet werden; immerhin lässt aber der hohe Stickstoffgehalt des genannten Präparates specielle Untersuchungen in dieser Richtung erwünscht erscheinen.

Merejkowski²) behauptet, wie oben erwähnt, dass die Lipochrome respiratorische Pigmente seien. Heim ¹⁰) prüfte diese Angabe in der Weise nach, dass er eine Lösung des Lipochroms von Astropecten aurantiacus mit Wasser emulgierte, andauernd mit Luft schüttelte und sodann die aufgenommene Sauerstoffmenge nach dem von Schützenberger und Risler ausgearbeiteten Verfahren quantitativ bestimmte. Es stellte sich heraus, dass die Flüssigkeit nicht mehr Sauerstoff aufgenommen hatte, als das gleiche Volumen Wasser. Auch untersuchte Heim, ob vielleicht dem Pigmente die Fähigkeit zukomme, den Sauerstoff der Luft zu ozonisieren, indem er die vorerwähnte Emulsion unter Zusatz von Jodkalistärkekleister im Lichte stehen liess. Es erfolgte Bleichung des lichtempfindlichen Pigmentes, ohne dass sich das Freiwerden von Jod durch Blaufärbung des Stärkekleisters verraten hätte, während dies z. B. bei Zusatz einer Spur Terpentin sogleich der Fall ist.

Krukenberg 5) beobachtete gelegentlich, dass Alkohol, in dem einige Exemplare von Astropecten aurantiacus konserviert worden waren, beim Eindunsten eine intensive Blaufärbung annahm, während das ursprüngliche orangerote Pigment verschwunden war. Die wässerige Lösung des blauen Umwandlungsprodukts wurde beim Erwärmen weinrot. Vielleicht handelt es sich dabei um dieselbe Substanz, die bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Lipochrome in Erscheinung tritt.

Die Lipochrome scheinen jedoch auch im Organismus anderer Echinodermen, bei deren Tegumentfärbung sie nicht beteiligt sind, eine grosse Rolle zu spielen. Solche Pigmente finden sich bei Holothurien im Blute, in den Poli'schen Blasen, in den Verdauungsdrüsen, insbesondere aber in den schön rot gefärbten Ovarien [Holothuria Poli: Krukenberg 4); Holothuria nigra: Mac Munn 9)].

Welche physiologische Bedeutung den Pigmenten dieser Kategorie zukommt, ist durchaus rätselhaft.

2. Pigmente der Haarsterne. Die zierlichen Haarsterne des Mittel-Antedonin meeres (Antedon rosaceus = Comatula mediterranea) kommen in verschiedenartigen Varietäten vor, die karminrot, orange, gelb oder braun gefärbt sind. Die Pigmente sind löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und

Schwefelkohlenstoff\*). Eine Lösung des roten Farbstoffes zeigt 3 Absorptionsstreifen zwischen D und F; auf Zusatz von Salzsäure schlägt die Färbung in Orange um und das Spektrum besteht dann nur mehr aus 2 Bändern in der Gegend von E und F. Auf Zusatz von Ammoniak nimmt die Lösung ein dunkelviolettes Kolorit an und ein purpurroter Niederschlag scheidet sich ab. Dieser erscheint im trockenen Zustande als ein amorphes violettes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in saurem Alkohol aber löslich ist [Moseley 1), Krukenberg 5), Mac Munn 9].

Krukenberg 5) hebt hervor, dass die verschiedenen Färbungen der Antedonvarietäten durch verschiedene Pigmente und nicht etwa aber durch Mengenverschiedenheiten desselben Pigmentes hervorgerufen seien. Ein Auszug aus roten Haarsternen wird beim Verdünnen niemals gelblich, ein solcher aus gelben Exemplaren beim Konzentrieren niemals rot. Wird eine Lösung des roten Farbstoffes ("Antedonin" nach Moseley, "Comatulin" nach Krukenberg) eingedunstet und der Rückstand der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so schlägt das kirschrote Kolorit in Braungelb um. Krukenberg spricht die Vermutung aus, dass das braune und gelbe Pigment durch Einwirkung von Licht und Luft aus dem roten Comatulin hervorgehe.

Anschliessend sei einiger Versuche von *H. Przibram* <sup>17</sup>) gedacht, die einen neuartigen und aussichtsreichen Weg zeigen, auf dem man der Frage nach der gegenseitigen Beziehung tierischer Pigmente näher kommen kann, nämlich den Weg des entwickelungsmechanischen Ex-

perimentes.

Bei Antedon rosaceus gelingt es leicht, die den Verdauungsapparat einschliessende sogen. Scheibe auf ein anderes Individuum, dessen Scheibe entfernt worden ist, zu transplantieren. "Die Tiere schliessen die Cirrhen sofort wieder über der neuen Scheibe", berichtet Przibram, "und halten sie auf diese Weise an den Kelch angepresst, so dass deren Verlorengehen erschwert wird. . . . In einer Woche war die Verwachsung bei den Exemplaren, bei welchen kein Abwerfen der Scheibe eintrat, eine sichere. Es war auf diese Art ein gelbes Exemplar mit einer roten, ein gelbes Exemplar mit einer orangefarbenen, ein braunes Exemplar mit einer orangefarbenen und ein orangefarbenes Exemplar mit einer braunen Scheibe erhalten worden. Nach zwanzig Tagen wurden je eine Armspitze jedem Tiere abgeschnitten, um zu sehen, ob ein Einfluss der transplantierten Scheibe (welche die Verdauungsorgane enthält) auf die Farben des Regenerates wahrnehmbar sein würde. Dasselbe war nicht der Fall. Hierbei ist übrigens grosse Vorsicht in der Verwendung der Versuchsresultate geboten, da es vorkam, dass die Spitzen gelber Exemplare, an denen gar keine Transplantation vorgenommen worden war, rot regenerierten, was den Aufenthalt in einem bestimmten Bassin zu betreffen schien." Aus diesen Versuchen, deren Fortsetzung Przibram in Aussicht stellt, geht hervor, dass die Antedonfarbstoffe keinesfalls drüsigen Ursprunges sind und nicht etwa vom Verdauungstrakte aus der allgemeinen Cirkulation einverleibt

<sup>\*)</sup> Mac Munn \*) giebt an, der Antedonfarbstoff sei löslich in Aether, Chloroform etc., während Krukenberg \*) ausdrücklich hervorhebt, dass die Comatulapigmente in den Lipochromlösungsmitteln unlöslich sind; nur wenn die Flüssigkeiten Wasser enthalten, gehen Spuren des Farbstoffes in dieselben über.

werden, da sonst eine Beeinflussung des Kolorits der Arme durch die Scheibe erfolgen müsste.

3. Hämatoporphyrin und Hämatin. Wie erwähnt, ist die schöne porphyrin rote oder rotgelbe Färbung vieler Seesterne durch Lipochrome bedingt. Mac Munn<sup>8, 8, 9</sup>) entdeckte aber, dass bei Exemplaren von Uraster rubens, deren Kolorit einen Stich ins bräunliche zeigt, die Pigmente dieser Art in den Tegumenten mit Hämatoporphyrin gemischt oder durch dasselbe vertreten sind. Dieses letztere lässt sich mit saurem oder ammoniakalischem Alkohol, nichtaber mit neutralem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dergl. extrahieren. Der Vergleich des spektralen Verhaltens dieser Lösungen mit denjenigen des aus Wirbeltierblut bereiteten Hämatoporphyrins ergab keine wesentlichen Abweichungen. In den Ovarien und im Verdauungstrakte von Seesternen der gleichen Art fand Mac Munn "Histohämatine" und er spricht die Vermutung aus, das Hämatoporphyrin der Tegumente sei ein Umwandlungsprodukt solcher Histohämatine. Er hebt bei dieser Gelegenheit hervor, man habe keinen Grund, die Bezeichnungen Hämoglobin, Hämatin und Hämatoporphyrin auf ein chemisches Individuum zu beziehen; es seien dies vielmehr Klassenbezeichnungen für eine Reihe nahe verwandter Substanzen, die in gewissen chemischen und physikalischen Eigenschaften miteinander übereinstimmen.

4. Violette Pigmente der Echiniden. Viele Seeigel (z. B. Toxo-Pigmente pneustes lividus, Sphaerechinus granularis, Echinus esculentus, Spatangus) Echiniden enthalten blauviolette Pigmente, die mit verdünnten Säuren, mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. dergl. extrahierbar sind [Krukenberg <sup>5, 7</sup>), Griffiths <sup>15</sup>)]. Dieselben scheinen im allgemeinen kein charakteristisches spektrales Verhalten aufzuweisen. Doch extrahierte Krukenberg 7) aus den Stacheln von Acrocladien mit säurehaltigem Wasser einen Farbstoff, der durch Neutralisation, sowie auch durch Kupfersulfat und Gerbsäure, nicht aber durch Quecksilberchlorid in Form von blauvioletten Flocken gefällt wurde, und der mit konzentrierter Schwefelsäure eine prachtvoll kirschrote Lösung gab. Letztere zeigte 3 Absorptionsstreifen: einen hinter D, einen in der Nähe von E und einen vor F.

Griffiths 15) erhielt durch Lösen des violetten Pigmentes von Echinus esculentus in Benzin nach vorausgegangener Behandlung mit Soda eine amorphe Substanz von der Zusammensetzung C 77,15% H 5,02 % N 11,08 %, die bei der Spaltung mit konzentrierten Mineralsäuren angeblich in Leucin und Ameisensäure zerfallen soll.

- v. *Uexkull* (Zeitschr. f. Biol. 34, p. 330-332, 1896) wies darauf hin, dass der durch Extraktion von Sphaerechinusschalen mit absolutem Alkohol erhaltene purpurrote Farbstoff ausserordentlich lichtempfindlich ist. Während die Lösung durch Erhitzen nicht verändert wird, schlägt ihre Farbe bei grellem Sonnenlichte binnen weniger Minuten in gelb um. Der Farbstoff, der hinsichtlich seiner Lichtempfindlichkeit an den Purpur erinnert, nimmt auf Säurezusatz ein ziegelrotes, mit Alkali ein schwärzliches Kolorit an.
- 5. Pentakrinin. Zahlreiche Pentakrinusarten der Tiefsee enthalten Pentakrinin nach Moseley 1) einen wohlcharakterisierten Farbstoff, der bei anderen

Tieren vergeblich gesucht wurde. Derselbe kann durch sauren Alkohol extrahiert werden und giebt eine schön rosenrote Lösung. Diese zeigt 3 Absorptionsbänder: ein sehr dunkles mit scharfen Rändern bei  $\mathring{D}$ , ein Band zwischen D und E, und ein minder dunkles, unscharf begrenztes Band zwischen b und F. Setzt man Ammoniak zu, so schlägt die Farbe in blaugrün mit rötlicher Fluorescenz um und man bemerkt nunmehr im Spektrum ein sehr dunkles Band vor B, während die anderen Streifen verschwinden. In genau neutraler Lösung sind alle 4 Bänder gleichzeitig sichtbar. Durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali kann man den Farbenumschlag beliebig oft produzieren. Beim Eindunsten der sauren Lösung bleibt der Farbstoff in Gestalt eines amorphen, violetten, in saurem (nicht aber in neutralem) Alkohol löslichen Pulvers zurück.

Uranidine

6. Uranidine. In der Haut mancher Seewalzen (z. B. Holothuria poli und nigra) findet sich, durch ein braunes Pigment teilweise verdeckt, ein gelber Farbstoff, den Krukenberg 5) den "Uranidinen" zuzählt. Die Uranidine, von denen bereits im vorigen Kapitel die Rede war, sind durch ihre hochgradige Veränderlichkeit ausgezeichnete Pigmente, die sehr leicht in dunkel gefärbte, schwer lösliche Umwandlungsprodukte übergehen. Durch Extraktion der Holothurientegumente mit Alkohol bei saurer Reaktion erhält man gelbgrüne, prachtvoll blaugrün fluorescierende Lösungen, die kein charakteristisches spektrales Verhalten Während die wässerigen Lösungen des Furbstoffes anscheinend haltbar sind, schwärzen sie sich, angeblich auch nach vorhergehendem Kochen, bei Berührung mit den Geweben von Holothurien, woraus Krukenberg<sup>5</sup>) auf einen fermentativen Vorgang schliesst. Das Pigment ist unlöslich in neutralem Alkohol und in Aether und giebt keine Lipochromreaktionen; es ist leicht löslich in saurem Alkohol. Ammoniak fällt dasselbe in Form schmutziggelber Flocken [Krukenberg 5] Ieffrey-Bell<sup>6</sup>), Mac Munn<sup>9</sup>)].

### Litteratur.

1) Moseley, On the colouring matters of various animals. Quart. Journ. Micr. Science. 17, 1877, p. 5-11.

2) C. de Merejkowski, Sur la tetronerythrine dans le règne animal et sur son rôle physiclogique. Compt. rend., 93, 1881, p. 1029--1039.

3) C. A. Mac Munn, Researches on Myohämatin and the Histohämatin. Phil. Transact., 177, p. 267-298.

4) Krukenberg, Notizen über den roten Farbstoff des Ovariums und ein eigenartiges Pigment in der Haut von Holothuria Poli. Vergl. Studien, 2. Reihe, 1. Abt., 1882. p. 179-180.

5) - Die Pigmente. Vergl. Studien, 2. Reihe, 2. Abt., 1882. 1. Ueber die melanotische Verfärbung der Uranidine, p. 53-56. 2. Ueber das Cyaneïn und Astrocyaniu, p. 62-71. 3. Ueber den Farbstoff von Comatula mediterranca, p. 88-91. 4. Die Hautpigmente von Astropecten, p. 94—99. 6) F. Jeffrey-Bell, Studies in the Holothurioidea. Proc. Zool. Soc. London, 1884, p. 563.

7) Krukenberg, Vergleich.-physiol. Vorträge, 1886, p. 130-134.

8) C. A. Mac Munn, On the presence of Haematoporphyrin in the integument of certain Invertebrates. Journ. of Physiology, 7, 1886, p. 240-244. Vergl. auch: Proc. Birmingham Philos. Society, III, 1883.

9) - Contributions to animal Chromatology. Quart. Journ. Microsc. Science, 30, 1889.

p. 51-69.

- 10) F. Heim, Sur les pigments tégumentaires de l'Astropecten aurantiacus. Compt. rend. Soc. Biol., 43, 1891, p. 837—839.

  11) A. B. Griffiths, Physiology of Invertebrates, 1892, p. 219—222.

  12) W. S. Kent, The great Barrier-Reef of Australia. London 1893, p. 56, 239, 266.

- 13) M. J. Newbigin, Colour in nature. London, J. Murray, 1898, p. 129-137.
  14) On certain green (chlorophylloid) pigments in Invertebrates. Quart. Journ. Microsc. Science, 41, 1899, p. 391-431.

  15) A. B. Griffiths, Sur la matière colorante d'Echinus esculentus. Compt. rend., 131
- 1900, p. 421.

  16) u. Warren, La composition du pigment orange d'Uraster rubens. Bull. Soc. Chimique, 23, 1900, p. 874 – 875.

  17) H. Przibram, Experimentelle Studien über Regeneration. Archiv für Entwickelungs-
- mechanik, 11, 1901, p. 339.

# IV. Pigmente der Würmer und Mollusken.

### A. Würmer.

1. Farbstoff von Bonellia viridis. I. Grüne Farbstoffe. Einer besonderen Erwähnung bedarf zunächst der Farbstoff der Bonellia viridis, eines merkwürdigen, intensiv grün gefärbten Wurmes aus der Klasse der Sternwürmer (Gephyreen). Der Chemiker Gottlich, der auf Schmarda's 1) Veranlassung den Bonelliafarbstoff untersuchte, fand denselben in Salzsäure, Schwefelsäure, Kalilauge, Alkohol und Aether mit schön grüner Farbe löslich; die alkoholische Lösung erschien, ebenso wie ein alkoholischer Extrakt aus Blättern, grün im durchfallenden, blutrot im auffallenden Lichte. Beim Verdünnen der salzsauren Lösung schied sich der Farbstoff in hellgrünen Flocken ab, ebenso auf Zusatz von Bleiacetat zur alkoholischen Lösung. gelangte zur Schlussfolgerung, dass "zwischen dem Verhalten des Farbstoffes und dem eines Gemenges von Chlorophyll der frischen und trockenen Blätter kein Unterschied bemerkbar sei."

Das spektroskopische Verhalten des Bonelliafarbstoffes wurde durch Schenk<sup>2</sup>) und durch Sorby<sup>3</sup>) in genauer Weise festgestellt. Nach Schenk zeigt das Spektrum 4 Absorptionsbänder: das erste liegt zwischen C und D, das zweite bei D, das dritte zwischen E und b, das vierte zwischen E und F, die F entsprechende Hälfte des Zwischenraumes ausfüllend. Vergleicht man damit das Verhalten einer alkoholischen Chlorophylllösung, so zeigt sich allerdings eine weitgehende Uebereinstimmung, doch bemerkt man, dass das erste Absorptionsband konstant vor der Linie C liegt und nahezu den ganzen Zwischenraum zwischen B und C einnimmt, während das analoge Band des Bonellia-Spektrums eher nach der anderen Seite zwischen C und D hinüberreicht. Sorby betont, dass die verschiedensten Chlorophyllarten durch starke Säuren derart verändert werden, dass durch nachheriges Neutralisieren das ursprüngliche Chlorophyll nicht wieder hergestellt wird. Wird dagegen die alkoholische Lösung des Bonelliafarbstoffes (Bonellein) angesäuert, so wird sie purpurfarben, und neutralisiert man, dann erscheint der ursprüngliche Farbstoff mit unverändertem Verhalten wieder.

Auch Krukenberg 4, 6) betonte die Verschiedenheit des Bonelliafarbstoffes (Bonelleïn) vom Chlorophyll; er überzeugte sich, ebenso wie dies schon früher Geddes gethan hatte, dass das Pigment nicht befähigt ist, nach Art des lebenden Chlorophylls unter der Mitwirkung des Lichtes Kohlensäure zu zerlegen.

Weiters beschäftigte sich Ray-Lankester 18) mit dem Bonelliapigment. Auf seine Veranlassung unterzog es Engelmann unter Anwendung seiner zu einer hochgradigen Präzision ausgearbeiteten Methodik einer spektrophotometrischen Untersuchung, derart, dass das Bonellein zu den in optischer Hinsicht am genauesten bekannten tierischen Farb-

stoffen gehört.

Wenn G. Brandes 16) aus dem Umstande, dass er den grünen Chätopterusfarbstoff als einen Bestandteil parasitischer Algen erkannt zu haben glaubt, ohne weiteres den Schluss zieht, auch der Bouelliafarbstoff sei eine Chlorophyllart, so ist dies eine unzulässige Verall-

gemeinerung.

Pigmente 2. Eine andere Gephyree, die von Herdmann beschriebene Thalessema Lankesteri besitzt ein Pigment, dass nach Ray-Lanund Hamingia kester 18) von Bonelleïn ganz verschieden ist, insofern es in Alkohol unlöslich ist, keine Absorptionsbänder giebt und auf Zusatz von Säuren seine Farbe nicht verändert. Ganz ähnlich soll sich das grüne Pigment von Hamingia arctica verhalten.

Chätopterin

3. Chätopterin. In der Wand des mittleren Teiles des Verdauungstraktes von Chätopterus findet sich ein grüner Farbstoff [Chätopterin", Ray Lankester 18]]. Die frisch bereitete alkoholische Lösung erscheint dunkelgrün im durchfallenden Lichte und fluoresciert rötlich. Das spektrale Verhalten des Pigmentes ist demjenigen des Chlorophylls ähnlich. Das Spektrum zeigt 4 Absorptionsstreifen; säuert man an, so schlägt die Farbe in ein schönes Indigoblau um; das Spektrum besteht wiederum aus 4 Streifen, doch ist die Lage derselben eine andere geworden. Macht man die Lösung alkalisch, so wird das Kolorit eitronengelbgrün und die Streifen erscheinen wieder in derselben Position wie bei neutraler Reaktion.

Ray-Lankester hält das "Chätopterin", dessen optisches Verhalten von Engelmann 18) zum Gegenstande einer genauen spektrophotometrischen Untersuchung gemacht worden ist, für ein Produkt der Lebensvorgänge tierischer Zellen. Dagegen bezeichnet Brandes 16) die grünen Körner in der Darmwand von Chätopterus als parasitische Algen. Marion Newbigin 20) und Mac Munn 22) finden eine weitgehende Uebereinstimmung im spektralen Verhalten des Chätopterins und des "Enterochlorophylls". Da man aber, dem oben \*) Gesagten zufolge, kaum daran zweifeln kann, dass das Enterochlorophyll pflanzlichen Ursprunges ist, gewinnt es fast den Anschein, als wenn Brandes mit seiner Auffassung recht behalten sollte. Jedenfalls ist aber das "Chätopterin" durchaus verschieden vom grünen Bonelliafarbstoffe.

Pigment 4. Das grüne Pigment von Phyllodoce viridis ist in Alkohol Phyllodoce löslich. Die dunkelgrüne Lösung giebt gar keine Streifen, enthält also keine Spur Chlorophyll. Ammoniakzusatz bewirkt Umschlag in ein schönes Rot; Salzsäure giebt eine braungelbe Färbung. Das Pigment

<sup>\*)</sup> Vergl. "Ernährung der Mollusken; Farbstoffe der Molluskenleber".

löst sich in Chloroform mit rotbrauner in Schweselkohlenstoff mit brauner

Farbe [Mac Munn 14)].

5. Pontobdella, ein Rüsselegel, enthält ein grünes Pigment, das Grüner Farbstoff mit dem Chlorophyll einige Aehnlichkeit besitzt, sich jedoch von dem von letzteren durch die Lage seiner Absorptionsbänder unterscheidet; auch Pontobdella zeigt die grüne Lösung keine rote Fluorescenz. Salzsäurezusatz bewirkt Farbenumschlag in dunkelblau. Da dieser parasitische Egel von Fischblut lebt, vermutet Mac Munn 14), dass das grüne Pigment zum Hämoglobin in Beziehung stehe.

6. Der zu den Oligochäten zählende Wurm Aeolosoma tene- Aeolosomin brarum fällt durch die grüne Punktierung seiner Oberfläche auf. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass es sich um grosse Zellen in den Tegumenten handle, deren Inneres von grünen Oeltropfen erfüllt ist. Bei Jodzusatz färben sich die Zellen dunkelblau, ähnlich wie stärkehaltige pflanzliche Gebilde. Der Farbstoff kann durch verdünnte Säure extrahiert werden. Die gelbgrüne Lösung färbt sich auf Alkalizusatz purpurrot. Die Lösungen zeigen kein charakteristisches spektrales Verhalten [Beddard 13), Griffiths 17)].

Griffiths 17) hat ein durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Eindampfen erhaltenes, das Pigment einschliessendes Rohprodukt analysiert und daraus für das erstere die Formel  $C_{420}H_{630}N_{103}FeS_2O_{152}$  berechnet. Ob das Pigment wirklich eisenhaltig ist oder ob das Eisen einer Beimengung angehört, lässt sich natürlich nicht ohne weiteres sugen.

II. Andere Pigmente. Soviel über die grünen Pigmente der Würmer. Ueber andere bei den Würmern auftretende Tegumentfarbstoffe ist ausserordentlich wenig bekannt.

1. Angesichts des Umstandes, dass das Hämoglobin im Blute der porphyrin Würmer eine so grosse Rolle spielt (s. o. Hämolymphe der Würmer), kann es nicht überraschen, wenn man Hämoglobinderivate in den Tegumenten dieser Tiere findet. Mac Munn 9) vermochte auch wirklich nachzuweisen, dass der dunkelpurpurrote Streifen, welcher sich an der Rückenfläche des Regenwurmes von einem Körperende zum anderen hinzieht, Hämatoporphyrin enthalte [vergl. auch Aduco 12]].

2. Auch Lipochrome scheinen verbreitet vorzukommen, z. B. bei Lipochrome Röhrenwürmern [Merejkowski 5)]. Wenn aber Orley 8) aus der Beobachtung, dass sich Tegumentfarbstoffe bei den Serpulaceen vorwiegend an jenen Körperteilen entwickeln, die reichlich mit frischem Wasser versehen sind, auf eine "respiratorische Bedeutung" der betreffenden Pigmente schliesst, so wird man ihm nicht ohne weiteres beistimmen können (s. u. die analogen Beobachtungen an Mollusken).

3. Auch Pigmente vom Typus der Uranidine Krukenberg's Uranidin kommen bei Würmern vor. In den Tegumenten von Arenicola finden Arenicola sich, nach Angaben von Fauvel<sup>21</sup>), zweierlei Farbstoffe: einerseits ein "Melanin", das sich in Form von Körnchen im oberen Teile der Epidermiszellen anhäuft und dem die Würmer ihre dunkle Färbung verdanken, und andererseits ein in Alkohol löslicher Farbstoff, den Fauvel als Lipochrom bezeichnet, den man aber mit mehr Recht den Uranidinen zuzählen könnte. Es giebt auch hellgelbe Arenicolen, denen das dunkle Pigment fast gänzlich mangelt. Bringt man diese in Alkohol, so färben sie sich allmählich ganz dunkel, während beim Konservieren

in Formol oder in Sublimat die Verfärbung ausbleibt. Verfolgt man den Vorgang des Nachdunkelns unter dem Mikroskope, so sicht man in den gelb gefärbten Epidermiszellen schwarze Pigmentkörner auftreten.

Extrahiert man eine Arenicola mit Alkohol 90 %, so erhält man eine goldgelbe, grün fluorescierende Lösung, die sich beim Stehen im Lichte bräunt und allmählich einen schwärzlichen, in Wasser und Ammoniak unlöslichen Niederschlag absetzt. Bei Lichtabschluss vollzieht sich diese Veränderung viel langsamer. Auf Ammoniakzusatz färbt sich die gelbe Flüssigkeit smaragdgrün und setzt nunmehr beim Stehen keinen Niederschlag mehr ab. Wird die gelbe Lösung dagegen mit einigen Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, so schlägt die Farbe schnell in Braun um und es kommt zur Bildung eines schwarzen, körnigen Niederschlages.

Fauvel<sup>21</sup>) konstatierte, dass ein Parallelismus zwischen den Mengenverhältnissen des im Tegument verschiedener Arenicola-Arten abgelagerten Melanins und des durch Alkohol extrahierbaren "Lipochroms" besteht. Arenicola Grubii enthält beide Pigmente sehr reichlich, A. ecaudata spärlicher, A. Vincenti am spärlichsten. Bei A. ecaudata findet

man oft beide Farbstoffe auf die Körperenden beschränkt.

Zur Feststellung, ob es sich bei der Umwandlung des Uranidins in das Melanin um eine Oxydation handelt und inwieweit fermentative Vorgänge dabei beteiligt sind, wären weitere Untersuchungen erforderlich.

Exkretorische

III. Exkretorische Pigmente. Bei den Würmern wurde zuerst Pigmente eine in biologischer Hinsicht sehr merkwürdige Thatsache beobachtet, Capitelliden nämlich eine Beziehung zwischen Exkretionsvorgängen und Hautund pigmentierung (vergl. auch "Exkretionsvorgänge bei den niedersten Tierformen").

> Eisig 11) machte die Wahrnehmung, dass die gelben Exkretbläschen der Nephridien von Kapitella in die Haut entleert werden und die gelbe Pigmentierung dieser Würmer hervorrufen. "Die Entdeckung, dass ein unzweifelhaftes Nierenexkret in die Haut als sogenanntes Pigment deponiert werden kann", schreibt Eisig in seiner vortrefflichen Monographie der Capitelliden, "erhellte für mich blitzartig das bisherige Dunkel des Pigmentursprunges. Denn, so schloss ich, wenn die Hautpigmentierung eines Tieres in letzter Instanz ein Exkret darstellt, warum sollten nicht auch noch viele andere Pigmente ähnlichen Ursprunges und ähnlicher Bedeutung sein können?" Wir werden bei Erörterung der Lepidopterenpigmente Gelegenheit haben, zu sehen, in wie hohem Masse berechtigt dieser Gedanke war.

> Eisig beobachtete, dass Capitella Karmin aufnimmt, löst, resorbiert und sodann einen Teil des Farbstoffes durch die Borstendrüsen Er fand ferner u. a. bei einer in einem in die Haut ausscheidet. Schwamme (Reniera aurantiaca) lebenden Sylidee in der Haut und in den Borstendrüsch dasselbe orangerote Pigment, das auch die Färbung

des Schwammes bedingt.

Auch das Hautpigment der Hirudineen steht anscheinend zu Exkretionsvorgängen in unmittelbarer Beziehung. Den sorgfältigen Untersuchungen von A. Graf<sup>23</sup>) zufolge, scheinen alle Hirudineenpig-

mente von den Exkretophoren, d. h. von Wanderzellen, die mit dunkel gefärbten Zerfallsprodukten beladen sind, herzustammen. Ein Teil dieser Exkretophoren gelangt nicht in die Nephridien, sondern dringt zwischen den Elementen des Hautmuskelschlauches hindurch bis unter die Zellen der Epidermis, wobei wahrscheinlich die chemotaktische Wirkung des Luftsauerstoffes die Rolle einer treibenden Kraft spielt. Die Anordnung der Muskelbündel bedingt die Zeichnung. So besitzt z. B. Nephelis quattrostriata 5 Gruppen dorsaler Längsmuskelbündel und entsprechend den Zwischenräumen derselben, welche einen Locus minoris resistentiae für die von der Leibeshöhle her vordringenden Exkretophoren bilden, entstehen 4 longitudinale Pigmentstreifen.

### B. Mollusken.

1. Farbstoffe der Hämatinreihe. Die Pharynxmuskeln mancher Hämglobin Gastropoden (z. B. Chiton, Patella, Buccinium, Aplysia, Limnäus, Paludina, Helix u. a.) sind mehr oder weniger intensiv rot gefärbt. Ray-Lankester 25) hat bei manchen der genannten Arten Hämoglobin als Ursache der Färbung nachgewiesen. Es ist beachtenswert, dass Hämo-globin in den Muskeln vorkommen kann, ohne dass das Blut der betreffenden Tiere solches enthalten müsste. Dieser Befund ist wichtig für die Auffassung der "Myohämatine" im allgemeinen und derjenigen der Wirbeltiermuskeln im besondern, über deren physiologische Bedeutung viel gestritten worden ist, und die, anscheinend mit Unrecht, von manchen Autoren einfach als imprägnierter Blutfarbstoff gedeutet Ray-Lankester sprach die Meinung aus, das Muskelhämoglobin stehe mit der Aktivität der Muskeln in funktionellem Zusammenhange und wies darauf hin, dass die Pharynxmuskeln der Gastropoden, denen die Bewegung der Reibplatte zufällt, zu den thätigsten Muskeln gehören.

Mac Munn 52, 53) vermochte aus den Tegumenten von bräunlichen Hämato-Limaxarten und von Arion ater, sowie auch aus Solecurtus strigillatus (einem Mollusken aus der Familie der Soleniden) mit Hülfe von schwefelsäurehaltigem Alkohol Hämatoporphyrin zu extrahieren. Der Farbstoff ging aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit purpurroter Farbe in Chloroform über und konnte auf dem Wege spektroskopischer Untersuchung identifiziert werden.

Bereits bei einer früheren Gelegenheit wurde auf den Zusammenhang des Hämatoporphyrins mit den Farbstoffen der Wirbeltiergalle hingewiesen. Es ist daher nicht ohne Interesse, dass ein biliverdinartiger Farbstoff in den Schalen mancher Mollusken enthalten zu sein scheint.

Entkalkt man die Gehäuse mancher Arten von Haliotis (Seeohr), Biliverdin Turbo und Trochus mit Hülfe einer verdünnten Säure, so geht ein grüner Farbstoff in Lösung. Das Pigment zeigt kein charakteristisches spektrales Verhalten; es lässt sich aus seinen Lösungen weder mit Aether, noch mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschütteln, ist jedoch in saurem Alkohol leicht löslich. Uebersättigt man die kalkhaltige Lösung mit Ammoniak, so reisst der entstehende Niederschlag den Farbstoff mit. Derselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass er die

Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaktion in typischer Weise giebt\*), und er wird daher von Krukenberg<sup>29, 81</sup>) als Biliverdin angesprochen.

Andere Arten von Turbo und Trochus enthalten wiederum ein in verdünnten Säuren und in saurem Alkohol lösliches Pigment, das beim Neutralisieren in braunen Flocken ausfällt und beim Kochen mit Säuren

angeblich in Biliverdin übergeht [Krukenberg 81)].

Dor 43) extrahierte die Tegumente roter Limax-Arten mit kochendem Wasser und fällte den roten Farbstoff mit Alkohol. Er bezeichnet das Pigment willkürlicherweise als "Urobilin", weil seine Lösung dichroisch ist (rot im auffallenden, grün im durchfallenden Lichte) und ein dem Urobilin ähnliches spektrales Verhalten zeigt. Dass es sich aber in Wirklichkeit keineswegs um Urobilin handelt, geht schon aus der Leichtlöslichkeit des Pigmentes in Wasser hervor.

Melanine

2. Melaninartige Pigmente. Zahlreiche Mollusken verdanken die dunkle Färbung ihrer Gehäuse und Tegumente der Gegenwart von Melaninen, d. h. jener Kategorie von schwerlöslichen Pigmenten, die in ihrem Verhalten dem in einem früheren Abschnitte eingehend geschil-

derten Farbstoffsekret der Cephalopoden nahe stehen.

Hierher gehört z. B. das schwarze Pigment der Limnäen. E. André<sup>34</sup>) behandelte die Hautdecken von 200 Exemplaren von Limnäa stagnalis erst mit verdünnter Salzsäure und unterwarf sie sodaun der Pepsinverdauung, wobei das dunkle Pigment ungelöst blieb und durch Waschen in Alkohol, Aether, Kaliumkarbonat und Wasser gereinigt werden konnte. Schliesslich blieb eine in Wasser, Alkalien, Säuren, Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. unlösliche Masse zurück, die von Salpetersäure angegriffen, durch Chloreinwirkung gebleicht wurde.

Ein im Mantel der schwarzen Wegschnecke (Arion ater) enthaltenes Pigment gehört möglicherweise einer anderen Kategorie an, da angegeben wird, dass es sich in Säuren mit schön violetter Farbe löst.

Wetzel<sup>41</sup>) untersuchte das schwarze Schalenpigment der Miesmuschel (Mytilus edulis galloprovincialis). Der Farbstoff blieb nach Zerkochen mit Säure ungelöst; das abfiltrierte Pigment wurde mit <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Normal-Natronlauge verrieben, wobei ein erheblicher Teil desselben in Lösung ging. Aus der filtrierten, nach Verdünnen weinrot erscheinenden Lösung wurde das Pigment durch Säurezusatz gefällt. Die Analyse der bei 110 ° getrockneten Substanz ergab: C 62,05 °/<sub>0</sub>, H 3,9 °/<sub>0</sub>, N 7,7 °/<sub>0</sub>. Dieselbe erwies sich eisenfrei.

Hinsichtlich des dunklen Pigmentes in den schnabelförmigen Kiefern von Sepien betonte Strahl<sup>24</sup>), dass es in seinem Verhalten

mit dem Farbstoffe des Tintensekretes übereinstimme.

Die Bildungsweise des schwarzen Molluskenpigmentes war wiederholt Gegenstand specieller Untersuchungen. Faussek 37) glaubte gefunden zu haben, dass das Licht keinen Einfluss auf die Pigment-

<sup>\*)</sup> Die Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaktion wird in der Weise angestellt, dass man Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, mit der zu untersuchenden Lösung überschichtet. Bei Gegenwart von Gallenpigment beobachtet man an der Berührungsfläche eine Reihe farbiger Schichten in der Reihenfolge: grün, blau. rot (von oben nach unten gerechnet).

ablagerung von Austern und Miesmuscheln übe. Indem er aber künstliche Schalendefekte herstellte und so dem Wasser Zugang zu Teilen des Mantels verschaffte, die mit demselben sonst nicht direkt in Berührung kommen, erzielte er abnorme Pigmentierungen; und er zog daraus den Schluss, dass die Farbstoffbildung vom Zuflusse frischen, sauerstoffhaltigen Wassers abhängig sei. In gleichem Sinne deutete er auch Beobachtungen an der Steckmuschel (Pinna). Diese lebt mit dem vorderen Teile im Sande vergraben, während die vertikal nach oben gerichtete hintere Körperhälfte freiliegt. Man findet nun regelmässig das hintere Ende des Mantelrandes und der Kiemen braun und schwarz pigmentiert, während das vordere Körperende hell erscheint.

Nun bestreitet aber Th. List 40) ganz entschieden die Richtigkeit der Annahme Faussek's, dass die Pigmentablagerung vom Zutritte des Lichtes unabhängig sei. List beobachtete nämlich, dass Exemplare von Miesmuscheln, die sich in der Tiefe einer Grotte bei Neapel finden, wo selbst an hellen, sonnigen Tagen fast absolute Finsternis herrscht, nahezu alle blass oder farblos sind; je mehr man sich dem Eingange der Grotte nähert, desto zahlreicher finden sich die Muscheln (Mytilus galloprovincialis und minimus) und desto stärker wird ihre Pigmentierung; am Grotteneingange selbst zeigen sie den normalen Habitus. Aehnliches wurde an Mytilusexemplaren beobachtet, die gelegentlich in den Sammelbecken der dunklen Kellerräume in der Neapler zoologischen Station, sowie in den Seewasserleitungsröhren angetroffen wurden.

Die Meerdattel (Lithodomus dactylus) lebt bekanntlich in Bohrlöchern, die sie mehr oder weniger tief in das Gestein gräbt. List beobachtete nun bei Exemplaren, die tief im Innern der Gesteinsmasse wohnen, völligen Pigmentmangel. Wurden die Muscheln aber aus ihren Verstecken herausgeholt und andauernd belichtet, so trat allmählich Pigmentierung ein. "Es ist uns gelungen", sagt List, "durch den Einfluss des Lichtes bei einer wenig pigmentierten oder pigmentfreien Muschel, die vorher im Halbdunkel oder im Dunklen lebte, genau dieselbe Farbenablagerung hervorzurufen, wie bei Mytilus, die an den felsigen Küstenstrichen des Golfes von Neapel direkt unter dem Wasserspiegel lebt und ständig dem stärksten Lichte ausgesetzt ist... Die Behauptung Faussch's, dass bei allen Lamellibranchiaten eine Beziehung bestehe zwischen der Pigmentablagerung einerseits und dem Zuflusse des frischen Wassers... andererseits, ist nicht richtig; sie stützt sich auf nicht einwandsfreie Experimente und wenige thatsächliche Beobachtungen. Den im Dunklen lebenden Miesmuscheln steht dasselbe sauerstoffreiche frische Wasser zur Verfügung, wie allen anderen Muscheln und trotzdem sind in beiden Fällen die Organe, die zuerst mit dem Wasser in Berührung kommen, farblos."

Man wird, diesen Beobachtungen zufolge, den wesentlichen Einfluss des Lichtes auf die Pigmentablagerung der Lamellibranchiaten nicht bezweifeln können. Es würde aber weiterer Versuche bedürfen, um klarzustellen, ob nicht vielleicht ein grösserer Sauerstoffgehalt des Wassers bei ausreichendem Lichtzutritte die Rolle eines begünstigenden Momentes bei der Melaninbildung in den Molluskentegumenten spielt. Die Analogie der genannten schwarzen Pigmente mit dem Melanin des Tintensekretes der Cephalopoden, das einem oxydativen

Fermente seine Entstehung verdanken dürfte (s. o.), legt diese Vermutung nahe\*).

Andere Pigmente

3. Farbstoffe unbekannter Art. Ausser den Pigmenten Hämatin- und Melaninreihe finden sich bei den Mollusken noch sehr zahlreiche Farbstoffe der verschiedensten Art.

So erhielt z. B. Wetzel<sup>41</sup>) aus den Schalen von Pinna ein rotes Pigment unbekannter Art, das in natürlichem Zustande sehr fest gebunden ist, sich jedoch aus den mit Säure entkalkten Gehäusen mit Alkohol, Aether oder Chloroform leicht ausziehen lässt.

Mac Munn 38) extrahierte aus den Tegumenten von Aplysia punctata mit Hülfe von saurem Alkohol ein purpurfarbenes Pigment, das aus der mit Wasser verdünnten Lösung in Chloroform übergeht und durch Alkali aus der alkoholischen Lösung in Form brauner Flocken gefällt wird.

Krukenberg<sup>29, 31</sup>) beschrieb Lipochrome und eine grosse Anzahl anderer Pigmente, die aber so notdürftig charakterisiert sind, dass hier auf eine Wiedergabe der betreffenden Daten ohne weiteres verzichtet werden kann.

Jedenfalls aber würde einem Forscher, der an der Hand eines ausreichenden Materiales sich der Mühe unterziehen wollte, die bunten Pigmente der Molluskengehäuse auch nur einigermassen zu charakterisieren und zu sichten, ein weites und nahezu unbebautes Arbeitsfeld bieten.

Grine Austern

4. Grünes Pigment der Austern. Es ist eine seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass es Austern giebt, deren Kiemen und Labialtentakeln durch eine intensive blaugrüne Färbung ausgezeichnet sind. Die Erklärungsversuche dieser auffallenden Erscheinung bilden den Gegenstand einer ziemlich umfangreichen Litteratur.

Gaillon 44) (1820) wies darauf hin, dass sich zu gewissen Zeiten in manchen Austernparks kolossale Mengen pflanzlicher Organismen finden (Vibrio ostrearius), die das Wasser dunkelgrün färben und angeblich auch den darin befindlichen Austern die charakteristische Färbung erteilen sollen. Valenciennes 45) betonte, dass sich bei solchen Austern in der That der Darm von grossen Mengen der genannten niederen Pflanze erfüllt findet. Puységur 50) sprach die letztere als die Diatomee Navicula fusiformis an. Ray Lankester 52, 57) verglich das Pigment der Navicula mit demjenigen der Kiemen grüner Austern, fand beide identisch, und entwickelte die Vorstellung, dass der Diato-

<sup>\*)</sup> Der Gedanke, dass oxydative Prozesse bei der Bildung des dunklen Molluskenpigmentes beteiligt sein dürften, schwebt auch Steinmann 30) vor, wenn seine Vorstellungen auch im übrigen von chemisch-physiologischen Gesichtspunkten aus nicht unansechtbar sind. "Die aus der Lebensthätigkeit des tierischen Organismus ausgeschalteten Eiweissatoffe zerfallen infolge bakterieller Zersetzung einerseits in hiernach als ein Prozess aufgefasst werden, der sich, geradeso wie die Kalkabscheidung, ausserhalb der eigentlichen Lebensthätigkeit des Tieres an den ausgeschalteten, stickstoffhaltigen, leicht zersetzbaren Stoffen vollzieht."

meenfarbstoff aus dem Darm resorbiert werde und, vermutlich unter der Mitwirkung von Wanderzellen, in die Kiemen und Labialtentakeln gelange. Pelseneer 58) und De Bruyne 59) sprachen sich im gleichen Sinne aus und meinten, der schwerlösliche blaue Farbstoff der Navicula (Marennin", da die grünen Austern ihrer Provenienz nach vielfach als "Huîtres de Marennes" bezeichnet werden) werde nach seiner Resorption als Fremdkörper von Blutzellen aufgenommen, welche dann, um nach aussen zu gelangen, das Epithel namentlich im Bereiche der Kiemen und Taster durchdringen und so diesen Gebilden eine dunkel-

grüne Färbung erteilen.

Im Gegensatz zu den vorgenannten Autoren gelangte Carazzi<sup>58, 61</sup>) durch seine eingehenden Untersuchungen zu dem Ergebnisse, dass die Grünfärbung der Austern von der An- und Abwesenheit der Navicula ganz unabhängig sei. Der grüne Farbstoff, das "Marennin", werde anscheinend sowohl von den Austern als auch von den etwa gleichzeitig vorhandenen Diatomeen durch Umformung eines im Wasser vorkommenden Materials gebildet. Gestützt auf Analysen von Chatin und Müntz <sup>56</sup>), welche den Eisengehalt der Kiemen grüner Austern ihrem Pigmentreichtum proportional fanden, hält Carazzi das Marennin für einen eisenhaltigen Farbstoff. Er weist ferner darauf hin, dass an manchen Orten, z. B. in Spezia, sich auf ockerhaltigem Boden Austern finden, die gelbe und braune eisenhaltige Pigmente in genau der gleichen Lokalisation enthalten wie das "Marennin".

Diese charakteristische Pigmentierung darf nicht mit einer, auf eine Entartung der Leber zu beziehenden, gelegentlich beobachteten diffusen pathologischen Färbung verwechselt werden [Ryder 51], Chatin 54),

Herdmann.]

Da die grünen "Huttres de Marennes" auf dem Markte als Delikatesse zeitweise besondere Schätzung fanden, wurden vielfach grüne Austern durch Einlegen in Bassins, deren Wasser Kupfersalze enthielt, künstlich produziert. Dieselben haben gelegentlich zu Vergiftungen Anlass gegeben. Die kupferhaltigen Austern sind übrigens dadurch leicht kenntlich, dass die Färbung alle Organe gleichmässig betrifft und sehr intensiv grünspanartig ist.

Eine im Bassin von Arcachon gelegentlich beobachtete Violettfärbung der Austern rührt nach Descoust 49) von einer rötlichen Alge

(Rytiphlöa tinctoria) aus der Familie der Florideen her.

### Litteratur.

### A. Würmer.

1) Schmarda, Zur Naturgeschichte der Adria. Sitzungsber, der Wiener Akad. d. Wiss., Bd. 4, 2. Teil, 1852, p. 121.

Schenk, Der grüne Farbstoff von Bonellia viridis. Ibid., mathem.-naturwissensch. Klasse, Bd. 72, 2. Teil, 1875, p. 581-586.
 Sorby, On the colouring matter of Bonellia viridis. Quart. Journ. Microsc. Science,

15, 1875, p. 166—172.

4) Krukenberg, Ueber tierische Farbstoffe und deren physiologische Bedeutung. Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 76—77.
 5) C. de Merejkowski, Sur la tetronérythrine dans le règne animal et sur le rôie physio-

logique. Compt. rend., 93, 1881, p. 1029-1032.

6) Krukenberg, Ueber das Bonellein und seine Derivate. Vergl. Studien, 2. Reihe, 2. Abt., 1882, p. 70-80.

- 7) Krukenberg, Ueber die farbigen Zersetzungsprodukte des Chlorochromins, des grünen Pigments in den Eiern von Siphonostoma diplochaïtos. Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abt., 1882, p. 6—16.
- 8) L. Orley, Atmung der Serpulaceen in Beziehung zu ihren Tegumentsarbstoffen. Temveszet Füzetek, 8, 1884, p. 199-207 (cit. Journ. of the microsc. Society, 1885, p. 64-65).
- 9) Mac Munn, On the presence of haematoporphyrin in the integument of certain invertebrates. Journ. of Physiol., 7, 1886, p. 248-249.
- 10) Krukenberg, Vorträge, 1886, p. 135-138.
- 11) H. Eisig, Die Capitelliden. Fauna und Flora des Golfes von Neapel, 1887, p. 765-785.
- 12) V. Aduco, La sostanza colorante rossa dell' Eustrongylus gigas. I u. II. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei. Roma 1888, p. 187 u. 213.
- 13) F. E. Beddard, Note upon the green cells of Aeolosoma tenebrarum. Proc. zool. Soc. London, 5, 1889, p. 51-56.
- 14) Mac Munn, Contribution to animal Chromatology. Quart. Journ. Microsc. Science, 30, 1889, p. 70-77.
- 15) A. B. Griffiths, Physiology of Invertebrates, 1892, p. 223-226.
- 16) G. Brandes, Die Ursache der Grünfärbung des Darmes von Chätopterus. Zeitschr. f.
- Naturwissenschaften, Bd. 70 (5. Folge, Bd. 8), p. 423-428, Leipzig 1897. 17) A. B. Griffiths, Sur la composition de l'Aeolosomine. Compt. rend., 127, 1898, p. 448-449 (cit. Chem. Centralbl., 69, p. 928).
- 18) Ray-Lankester, On the green pigment of the intestinal wall of the Annelid Chaetopterus. Quart. Journ. Micr. Science, 40, 1898, p. 447-468.
- 19) M. J. Newbigin, Colour in nature. London, John Murray, 1898, p. 96-111.
- 20) On certain green (chlorophylloid) pigments in Invertebrates. Quart. Journ. Microsc. Science, 41, 1899, p. 410-421.
- 21) P. Fauvel, Sur le pigment des Arénicoles. Compt. rend., 129, 1899, p. 1273-1275.
- 22) Mac Munn, On the gastric gland of Mollusca (enthalt Angaben über Chaetopterin). Proc. roy. Soc., 64, 1899, p. 438.
- 23) A. Graf, Hirudineenstudien. Nova Acta Acad. Leopoldo-Carolinae, 72, 1899, p. 342 -350.

### B. Mollusken.

- 24) J. C. Strahl, Ueber das chemische Verhalten einiger Skelettteile der Sepien. Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1848, p. 349.
- 25) Ray-Lankester, Ueber das Vorkommen von Hämoglobin in den Muskeln der Mollusken und die Verbreitung desselben in den lebenden Organismen. Pslüger's Archiv f. Physiol., 4, 1871, p. 315—318. Vergl. auch: Journ. of Anat. and Physiol.
- 2, 1868, p. 114 und 4, 1870, p. 119. Proc. roy. Soc., 21, 1873, p. 76.
  26) H. C. Sorby, On the evolution of Haemoglobin. Quart. Journ. Microsc. Science, 16, 1876, p. 74-85. 27) V. Hensen, Ueber Sehpurpur bei Mollusken. Zool. Anz., 1, 1878, p. 30.
- 28) K. B. Hofmann, Lehrbuch der Zoochemie, Wien 1879, p. 369.
- 29) Krukenberg, Zur Kenntnis der Genese der Gallenfarbstoffe und der Melanine. Vorkommen von Biliverdin in Molluskengehäusen und seine Darstellung aus dem roten Schalenfarbstoff von Turbiden und Halioten. Ueber Lipochromoïde und die Melanoïde in den Molluskenschalen. Centralbl. f. die mediz. Wissensch., 1883. p. 785—788.
- 30) C. A. Mac Munn, Further observations on Enterochlorophyll and allied pigments. Proc. roy. Soc., 1885, No. 237.
- 31) Krukenberg, Vergleichend physiologische Vorträge, 1886, p. 142-148.
- 32) C. A. Mac Munn, On the presence of Haematoporphyrin in the integument of certain invertebrates. Journ. of Physiol., 7, 1886, p. 240-252.
- 33 Haematoporphyrin of Solecurtus strigillatus. Ibid., 8, 1888, p. 384—390.
- 34) E. André, Le pigment mélanique des Limnées. Revue suisse de Zool. Genève, 3,
- 1895, p. 429-431.
  35) A. Dastre et N. Floresco, Fonction martiale du foie chez tous les animaux en général. Arch. de Physiol., 30 (5. Série, Bd. 10), p. 176-191. Compt. rend., 126, 1898, p. 376—379.
- Pigments hépatiques chez les Invertébres. Arch. de Physiol., 30 (5. Série, Bd. 10), p. 288-303. Compt. rend., 127, 1898, p. 932.
- 37) V. Faussek, Ueber die Ablagerung des Pigmentes bei Mytilus. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 65, 1898, p. 112-142.

- 38) C. A. Mac Munn, The pigments of Aplysia punctata. Journ. of Physiol., 24, 1899, p. 8-9.
- 39) G. Steinmann, Ueber die Bildungsweise des dunklen Pigmentes bei den Mollusken, nebst Bemerkungen über die Entstehung von Kalkkarbonat. Ber. d. naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. Br., 11, 1899, p. 40-45. 40) Th. List, Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Ablagerung von Pigment. Arch. f.
- Entwickelungsmechanik, 8, 1899, p. 618-632.
- 41) G. Wetzel, Die organische Substanz der Schalen von Mytilus und Pinna. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 29, 1900, p. 388-410.
- 42) R. J. Hughes, On colouring in Molluscs shells. Science Gossip, 7, 1900, p. 97-99, 145-146 (cit. Zool. Record, 1900).
- 43) L. Dor, Urobiline des Gastéropodes. Compt. rend. Soc. Biol., 54, 1902, p. 54-56.
- 44) Gaillon, Journal de physique, 91, 1820, p. 222 (citiert nach O'Shaugnessy, s. u.). Vergl. auch: Transact. of the Linnean society of Calvados, 1824.
- 45) A. Valenciennes, Sur les causes de la coloration en vert de certaines huîtres. Journ.
- de Pharm., 27, 1841, p. 155—157. Pharm. Centralbl., 1841, p. 385. 46) A. W. E. O'Shaughnessy, On green Oysters. Annals and Magaz. of Nat. History, 18, 1866, p. 221-228.
- 47) Ballaud, Note sur la présence de cuivre dans les huîtres. Journ. de Chimie et de Pharm., 27, 1878, p. 469-470.
- 48) Jaillard, Les huîtres vertes. Ibid., 1878, p. 471.
- 49) Descoust, Sur les causes de la coloration violacée des huîtres du bassin d'Arcachon. Compt. rend., 85, 1877, p. 969.
- 50) M. Puységur, Notice sur la cause du verdissement des huîtres. La Revue maritime et coloniale, 64, 1880, p. 248-256.
  51) J. A. Ryder, Green colour of Oysters. Americ. Naturalist, 17, 1883, p. 86-88.
- 52) E. R. Lankester, On green Oysters. Quart. Journ. Microsc. Science, 26, 1886, p. 71-94.
- 53) P. Pelseneer, La phagocytose défensive chez les Huîtres vertes. Bull. Soc. Malac. Belge, 27, 1892, p. LXII (citiert nach Caraszi, Mitteil. d. zool. Station Neapel, 12, p. 384).
- 54) J. Chatin, Du siège de la coloration des Huitres vertes. Compt. rend., 116, 1893, p. 264-266.
- 55) L. Jourdain, Sur les causes de la viridité des Huîtres. Compt. rend., 116, 1893, p. 408-409.
- 56) A. Chatin u. A. Müntz, Conclusions relatives au parage du clair et aux causes du verdissement des huîtres. Compt. rend., 118, 1894, p. 56-58; vergl. auch ibid., p. 17 ff.
- 57) E. Ray-Lankester, Green Oysters. Nature, 52, 1895, p. 28-29.
- 58) D. Carazzi, Green Oysters. Nature, 52, 1895, p. 643-644.
  59) De Bruyne, Contribution à l'étude de la Phagocytose. Arch. de Biol., 14, 1886, p. 229.
- 60) J. Chatin, Sur une coloration d'origine hépatique chez l'huître. Compt. rend., 122, 1896, p. 1556-1558.
- 61) D. Carazzi, Contributo all' istologia e alla fisiologia dei Lamellibranchi. 1. Ricerche sulle Ostriche verdi. Mitteil. d. zool. Station Neapel, 12, 1896, p. 381-431.

## V. Die Farbstoffe der Crustaceen.

Es ist eine allbekannte Thatsache, das Flusskrebse, Hummern und andere Crustaceen beim Kochen eine schön rote Farbe annehmen. Diese Farbenwandlung ist eine so auffällige Erscheinung, dass sie die Aufmerksamkeit der Naturforscher frühzeitig auf sich lenken musste. So liegt denn eine ganze Reihe von Untersuchungen über die Pigmente der grossen dekapoden Crustaccen vor, die mit einer Publikation Lasseigne's 1) aus dem Jahre 1820 beginnt. Durch die Arbeiten von de Grote<sup>2</sup>), Focillon<sup>8</sup>), Macaire<sup>4</sup>), Witting<sup>5</sup>), Pouchet<sup>7</sup>), Moseley<sup>8</sup>) und Krukenberg<sup>9,10,12</sup>) wurden die Eigenschaften der betreffenden Pigmente im grossen und ganzen festgestellt; das Verdienst, das vorliegende Material kritisch gesichtet und in Zusammenhang gebracht zu haben, gebührt jedoch Marion Newbigin<sup>18,19</sup>), deren interessante Beobachtungen in dem Laboratorium von Noél Paton in Edinburg ausgeführt worden sind. Diese Untersuchungen finden eine willkommene Ergänzung in den Arbeiten von Zopf<sup>15</sup>) und Blanchard<sup>17</sup>) über die Pigmente niederer Krebse, sowie in denjenigen Maly's über die Farbstoffe der Crustaceeneier, welche letztere in einem späteren Abschnitte ausführlich erörtert werden sollen.

Die Färbung der dekapoden Crustaceen ist sehr verschieden; so ist z. B. beim Flusskrebs der Panzer graubraun, die Hypodermis dagegen hellblau, violett oder rötlich gefärbt; bei Homarus vulgaris ist der Panzer blauschwarz und die darunter liegende Hypodermis hellrot; bei Nephrops norwegicus wiederum findet sich über der roten Hypodermis ein orangefarbener Panzer etc. [Newbigin 18]].

Die Mannigfaltigkeit wird verständlich, wenn man weiss, dass es sich um zwei miteinander nahe verwandte Farbstoffe handelt: das rote "Crustaceorubin" *Moseley*'s <sup>8</sup>) und ein blaues Pigment, das sich in den Schalen in Krystallform abgelagert findet: das "Cyanokrystallin"

[Focillon 8], Krukenberg 10]].

Cyanokrystallin

Das blaue Cyanokrystallin ist eine ausserordentlich labile Substanz und geht mit der grössten Leichtigkeit in Crustaceorubin über. Diese Umwandlung vollzieht sich sehr schnell beim Erwärmen, sowie auch durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien. Es ist daher schwierig das Cyanokrystallin in unverändertem Zustande aus den Tegumenten zu Marion Newbigin 18) verfuhr zu diesem Zwecke derart, extrahieren. dass sie die schwarzblauen, von der Hypodermis abgetrennten Hummerpanzer in eine so bemessene Menge stark verdünnter Salzsäure (0,1%) einbrachte, dass die Säure allmählich vollständig durch das Calciumkarbonat neutralisiert wurde. Sie erhielt so eine blaue Lösung, die beim Erwärmen auf 45-50° zuerst violett, dann rosenrot wurde und dann alle Eigenschaften des Crustaceorubins zeigte. Auch beim Ansäuern mit Mineral- oder organischen Säuren erfolgte der Farbenumschlag in rot; wurde nachher neutralisiert, so kam die ursprüngliche Blaufärbung nicht wieder zum Vorschein. Es gelang auch, durch verdünnte Ammoniumchloridlösung das Cyanokrystallin zu extrahieren. Aus der Lösung fiel der Farbstoff bei Sättigung mit Ammonsulfat (nicht aber mit Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat) in Form blauer Flocken aus. Dieselben lösten sich in Alkohol oder Aether mit weinroter Farbe und erwiesen sich, zum Unterschied vom Hämocyanin, dem blauen respiratorischen Farbstoff des Crustaceen- und Molluskenblutes, kupferfrei

Bereits ältere Autoren hatten festgestellt, dass die bräunlichgrünen Krebsschalen sich beim Erwärmen, sowie auch durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und Alkohol rot färben. Sie erklärten diese Erscheinung aber meist in dem Sinne, dass blaue und grüne Farbstoffe durch die genannten Agentien zerstört werden, derart, dass vorher verdeckte rote Pigmente zu Tage treten. Der richtige Sachverhalt wurde von Krukenberg 9, 10) nachdrücklich hervorgehoben.

Was nun den roten Farbstoff, das Crustaceorubin, betrifft, ist Crustazu beachten, dass dieses Pigment, das durchaus den Charakter eines Lipochroms besitzt, sich auch bei den Arten mit dunkler Aussenfärbung in reichlicher Menge in der Hypodermis präformiert findet. Auch hat man keinen Grund daran zu zweifeln, dass dieses Pigment identisch sei einerseits mit dem roten Dotterfarbstoff der Crustaceeneier, dem Vitellorubin Maly's (s. u.) und andererseits auch mit dem von Halliburton studierten und als Tetronerythrin bezeichneten roten Lipochrom des Crustaceenblutes (s. o.). Es wird sich später, bei Besprechung der Dotterpigmente, noch Gelegenheit ergeben, auf diese Verhältnisse zurückzukommen.

Das Crustaceorubin ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Es löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform mit rosenroter, in Aether und Petroläther mit gelber Farbe. Beim Eindunsten der gelben Lösung tritt die Rotfärbung wieder auf. M. Newbigin bezweifelt daher die Richtigkeit der Angaben von Maly und Zopf<sup>15</sup>), die im Dotterfarbstoff der Crustaceeneier, bezw. im Panzer niederer Krebse die Existenz eines gelben neben einem roten Lipochrom an-

nahmen (s. u.).

Das Crustaceorubin bildet mit Alkalien und alkalischen Erden orangerot gefärbte Verbindungen, aus denen durch verdünnte Säuren das rote Pigment wieder freigemacht werden kann. Diese Verbindungen sind unlöslich in Alkalilaugen und in kaltem Alkohol, löslich in Aether, Petroläther, Benzol u. dergl. Auffallenderweise soll nach M. Newbigin 18) das Crustaceorubin auch von Eiweisslösungen leicht aufgenommen werden, aus denen es dann durch alle eiweissfällenden Rea-

gentien niedergeschlagen werden kann.

Es scheint, dass sich das Crustaceorubin in den Panzern zum Teil an Kalk gebunden findet. So giebt der orangerote Panzer von Nephrops norwegicus sein Pigment an kochenden Alkohol nicht ohne weiteres ab. Wird er aber mit Hülfe einer verdünnten Säure entkalkt, so geht die Orangefärbung in ein reines Rot über; extrahiert man nunmehr mit heissem Alkohol, so erhält man eine rote Lösung, aus der sich beim Einengen nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge ein orangeroter Niederschlag abscheidet. Diese Verbindung erweist sich unlöslich in kaltem Alkohol. Säuert man mit Essigsäure an, so schlägt die Färbung in dunkelrot um und das nun wieder in Freiheit gesetzte Crustaceorubin kann in kaltem Alkohol aufgenommen werden Newbigin 18)].

Eine alkoholische Crustaceorubinlösung wird von der Mehrzahl der Schwermetallsalze (Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Zinnsalze) nicht gefällt; dagegen erzeugt Bleizucker darin einen violetten Niederschlag

[Lasseigne 1), Macaire 4)].

Pouchet 7) gelang es, das Crustaceorubin in krystallinischer Form darzustellen. Aus der vorher abgekochten Hypodermis von Hummern erhielt er durch Extraktion mit einem Gemenge gleicher Teile Alkohol und Aether eine gelbrote Lösung, aus der sich beim Stehen kleine rote hexagonale Kryställchen absetzten. Diese zeigten einen schönen violetten Metallglanz. Ihre Lösung in Aether erschien dichroisch: blau im durchfallenden, rot im auffallenden Lichte.

Bei spektraler Untersuchung zeigt die rote Crustaceorubinlösung ein einziges breites Absorptionsband in blau und grün, das weder durch Säure- noch durch Alkalizusatz eine Aenderung erfährt.

Der Farbstoff ist lichtempfindlich und wird durch Chlor ent-

färbt. Jedoch auch unter Lichtabschluss ist er wenig haltbar.

Konzentrierte Schwefel- oder Salpetersäure rufen in der für Lipochrome charakteristischen Weise eine prachtvolle Blaufärbung hervor.

Beziehung Cyanocerorubin

Es ergiebt sich nun die Frage, in welcher Beziehung der blaue Farbstoff der Crustaceentegumente, das Cyanokrystallin, zum Crukrystallins staceorubin stehe.

M. Newbigin 18) beobachtete, dass wenn ein blauer Hummerpanzer mit Wasser gekocht wird, das Wasser gleichzeitig mit dem Auftreten der Rotfärbung eine alkalische Reaktion annimmt; dabei entweicht kein flüchtiges Alkali. Wird das Wasser aber nunmehr nach Zusatz von etwas Natronlauge gekocht, so wird eine flüchtige Base, deren Geruch an Trimethylamin erinnert, ausgetrieben. Das Cyanokrystallin kann nicht etwa als eine einfache Verbindung des Crustaceorubins mit Trimethylamin aufgefasst werden. Schon darum nicht, weil sich das Trimethylamin, ebenso wie das Ammoniak, mit dem Crustaceorubin zu einer roten (nicht aber zu einer blauen) Verbindung paart. Es scheint sich vielmehr um eine Verbindung mit einer komplexen, nicht flüchtigen Base zu handeln. Beim Kochen zerfällt das Cyanokrystallin in Crustaceorubin und in die komplexe basische Verbindung, und aus dieser letzteren kann dann durch Kochen mit Natronlauge flüchtiges Alkali (Trimethylamin oder dergl.) freigemacht werden.

Aus der nahen Verwandtschaft des Crustaceorubins und des Cyanokrystallins erklärt sich auch die bereits von Focillon 3) erwähnte Thatsache, dass gelegentlich sowohl rote als auch himmelblaue Varietäten des Flusskrebses beobachtet werden. Auch unmittelbar nach der Häutung erscheinen Flusskrebse blau, da sich das rote Pigment dann noch nicht entwickelt hat. Durch die Wirkung schwacher Säuren kann man auch künstlich den Tegumenten lebender Flusskrebse eine

rote Färbung erteilen.

Hepatochrom

Neben den vorerwähnten Pigmenten fand M. Newbigin 18) im Panzer von dekapoden Crustaceen spärliche (in den Eiern dagegen reichliche) Mengen eines gelben Pigmentes, das sie, da es auch in der Leber nachweisbar ist, "Hepatochrom" nennt. Dasselbe bleibt nach Fällung des Crustaceorubins mit Alkali in Lösung. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht in Aether. M. Newbigin meint, es handle sich um kein Lipochrom, da es mit konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung giebt. Da jedoch bei Befeuchtung des trockenen Pigmentes mit konzentrierter Salpetersäure eine schöne grüne Färbung auftritt, wird man wohl schwerlich fehlgehen, wenn man auch diese Substanz der Kategorie der Fettfarbstoffe zurechnet.

Aus den Untersuchungen von Zopf 15) und von Blanchard 17) geht nederer Crustaceen hervor, dass auch die roten Färbungen niederer Crustaceen durch Lipochrome bedingt sind.

Zopf 15) extrahierte kleine rote Copepoden (Diaptomus bacillifer) mit kochendem Alkoholäther; dabei ging der Farbstoff unter Entfärbung der Tiere in Lösung. Nach Vertreibung des Aethers wurde mit Natron-

lauge verseift und die Seife, nach Entfernung des Alkohols, durch Eintragen von Natriumchlorid ausgesalzen; dieselbe sammelte sich in Form tiefroter Massen an der Oberfläche der Flüssigkeit an. Aus der Seife konnten nun 2 Lipochrome isoliert werden, die Zopf, wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem bekannten Farbstoffe der Mohrrüben, als Carotine bezeichnet. Durch Petroläther, Aether oder Schwefelkohlenstoff konnte der Seife gelbes Carotin entzogen werden, dessen Lösung 2 Absorptionstreifen im grünblauen Teile des Spektrums zeigt. Nach Entfernung des gelben Pigmentes wurde das rote Carotin ("Diaptomin") aus der Seife durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht und ging dann mit rotgelber bis braunroter Farbe in übergeschichteten Aether hinein. Dieser Farbstoff zeigt, zum Unterschiede vom vorigen, nur ein Band im Spektrum und geht nach Art anderer roter Lipochrome, mit Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen ein. Blanchard 17) hatte bei spektraler Untersuchung der Diaptomuspigmente charakteristische Streifen vermisst; es erklärt sich dies einfach aus der Thatsache, dass ein Gemenge des roten und gelben "Carotins" keine deutlichen Streifen, sondern nur mehr eine diffuse Endabsorption zeigt.

Auch andere rote Diaptomusarten, sowie eine Cyclopsart zeigten das gleiche Verhalten, ebenso wie auch rote Phyllopoden (Daphniden u. a.). Da man keine Veranlassung hat, das "rote Carotin" zu dem Crustaceorubin in Gegensatz zu stellen, beide vielmehr das gleiche Verhalten zeigen, gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass dieses letztere unter den Crustaceen der verschiedenen Ordnungen weit verbreitet vorkommt. Vergegenwärtigt man sich die Thatsache, dass die Tiefseecrustaceen ganz allgemein eine rote Färbung aufweisen, so wird man der Auffassung von Haake 11), derzufolge das rote Crustaceorubin gewissermassen als "Stammfarbe der Crustaceen" anzusehen wäre, einige Berechtigung nicht absprechen können.

Ueber Crustaceenpigmente anderer Kategorien ist wenig bekannt. Wenn Colasanti 14) die Vermutung ausspricht, das Pigment eines intensiv blauen Copepoden (Anomolocera Petersonii) sei mit demjenigen der Medusen identisch, so ist das nicht berechtigt. Es liegt jedenfalls näher, anzunehmen, der Farbstoff, der durch Säure gerötet, durch Chlor gebleicht wird, stehe zum Cyanokrystallin in naher Beziehung.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die zu den Isopoden (Asseln) zählende Idotea viridis ein leuchtend grasgrünes, in Wasser, Alkohol und Benzin unlösliches Pigment enthält [Ray-Lankester 20)].

### Litteratur.

- 1) J. L. Lasseigne, Sur le principe colorant des écrevisses et de quelques autres crustacées. Journ. de Pharmacie (2), 6, 1820, p. 174-176.

- journ. de Fharmacie (2), 0, 1020, p. 1/4-1/0.
  2) E. de Grote, Compt. rend., 18, 1844, p. 444.
  3) Focillon, Sur les couleurs du test des Crustacées. Compt. rend., 33, 1851, p. 384-385.
  4) Macaire, Ueber die Farbsubstanz der Krebse. Bibl. univ., 1821. Journ. f. Physik u. Chemie von Schweigger, 33, 1851, p. 257.
  5) E. Witting, Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken. Journ. f. prakt. Chemie,
- 73, 1858, p. 127—128.

  6) Wurm, Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 21, 1871, p. 535—537.

  7) G. Pouchet, Sur les changements de coloration provoqués expérimentalement chez les
- Crustacées. Compt. rend., 74, 1872, p. 757-760. Vergl. auch Journ. de l'Anat. et de Physiol., 12, 1876, p. 10-16.
- 8) Moseley, On the colouring matter of various animals. Quart. Journ. Micr. Science, 17, 1877, p. 12.

9) Krukenberg, Der Dotterfarbstoff von Maja squinado und die Lipochromogene der Crustaceen. Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abt., 1882, p. 39—107.

10 — Cyanokrystallin. Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abt., 1882, p. 71, Anm.

11) W. Haake, Die Farbe der Tiesseekrabben, gekochten Krebse und Paguren. Biolog. Centralbl., 5, 1885, p. 367-369.

12) Krukenberg, Vergleichend physiologische Vorträge, 1886, p. 141—142.
13) H. Landois, Lebende blaue und rote Flusskrebse. Jahresber. der zool. Sektion des westfälischen Prov.-Vereins f. Wissensch. u. Kunst (Münster), 15, 1886, p. 16 -17 (citiert Zool. Record, 1887).

14) J. Colasanti, Das blaue Pigment der Hydromedusen. Moleschott's Untersuchungen zu Naturlehre, 13, 1888, p. 488-489.

15) W. Zopf, Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen. Leipzig, 3. Heft. Ueber Produktion von carotinartigen Farbstoffen bei niederen Tieren. 1893, p. 26-34. Vergl. auch: Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie, 6, 1889, D. 17.

16) Mac Munn, Contributions to animal Chromatology. Quart. Journ. Micr. Science, 30, 1889, p. 88-90.

- 17) R. Blanchard, Sur une matière colorante des Diaptomus, analogue à la Carotine des végétaux. Compt. rend., 110, 1890, p. 292-294. Vergl. auch: Mém. Soc. Zool., 3, 1890, p. 113-122.
- 18) M. J. Newbigin, The pigments of decapod Crustacea. Journ. of Physiol., 21, 1897, p. 237-257.

19) — Colour in nature. London 1898, p. 117—129.
20) E. Ray-Lankester, Green pigment of the intestinal wall of Chaetopterus. Quart. Journ. Microsc. Science, 40, 1898, p. 451 (enthält Angaben über das Pigment von Idotea viridis).

# VI. Die Farbstoffe der Insekten.

Nirgendwo in der Tierwelt, ausser etwa bei den Korallen, begegnet man einer solchen Mannigfaltigkeit des Kolorits, wie bei den Insekten, und unter diesen sind es bekanntlich die Schmetterlinge, bei denen sich Farbenpracht und Schönheit der Zeichnung zu den glänzendsten ästhetischen Wirkungen vereinigen.

Strukturfarben

1. Der Chemiker, der allen diesen Farbenglanz zu analysieren und seinen Gläsern einzuverleiben trachtet, wird aber von vornherein eine schwere Enttäuschung erleiden. Denn ein grosser Teil dieser Farben, und es sind dies gerade die schönsten, sind so beschaffen, dass kein Lösungsmittel sie aufzunehmen vermag. Denn es sind gar keine Pigmente, sondern "Strukturfarben" physikalischen Ursprungs, durch Interferenz und andere optische Faktoren erzeugt, die ebensowenig ein chemisches Substrat besitzen wie der Regenbogen und die Newton'schen Farbenringe.

Hierher gehören anscheinend alle blauen Farben der Insekten. Blau scheint hier nie eine Pigmentfarbe zu sein [Coste 21), Spuler 35] Betrachtet man z. B. die Schuppen des durch den prächtigen blauen Seidenglanz seiner Flügel ausgezeichneten Papilio Ulysses durch das Mikroskop, so sieht man die Vorderfläche derselben durch Längs- und Querstreifen in kleine rechteckige Felder geteilt, die im auffallenden Lichte ein reizendes Bild bieten, indem die Mitte jedes Feldes in strahlendem Blau leuchtet. Analog den Newton'schen Farbenringen erscheinen die Schmetterlingsschuppen im durchfallenden Lichte häufig in der Komplementärfarbe derjenigen Nüance, welche im reflektierten

Lichte zur Wahrnehmung gelangt.

Alle metallisch glänzenden Insektenfarben, sind Strukturfarben, so namentlich auch jedes metallisch glänzende Grün [Coste 21)]. Auch ein reines tiefes Schwarz scheint zuweilen optischen Ursprungs zu sein, ebenso wie auch ein lebhaft leuchtendes Weiss unter Umständen durch den Luftgehalt gewisser epidermoidaler Gebilde be-

dingt sein kann. [Hemmerling 4)].

Die prächtige Raupe des Eichenblattseidenspinners (Saturnia Pernyi), ebenso wie die mancher anderen Lepidopteren, besitzt Silberflecken von schönstem Spiegelglanze. Leydig<sup>3</sup>) fand bei näherer Untersuchung derselben, dass in ihrem Bereiche die Hypodermis von einer feinkörnigen Masse dicht erfüllt ist, die den gleichen optischen Effekt hervorbringt, wie der Quecksilberbelag auf einer Spiegelscheibe [vergl. auch Hemmerling<sup>4</sup>)]. Leydig äusserte die Vermutung, dass die in Kalilauge löslichen Körner aus Guanin bestehen. Doch vermochte Krukenberg<sup>5</sup>) bei Untersuchung der Spiegelflecken von 3 Arten (Saturnia Pernyi, Attacus Mylitta und Plusia Chrysitis) keine Spur von Guaniu nachzuweisen.

Die roten und gelben Insektenfarben scheinen dagegen durchwegs durch Pigmente bedingt zu sein [Coste 21].

2. Lipochrome, die im allgemeinen in der Natur in Form roter Lipochrome und gelber Pigmente so weit verbreitet vorkommen, scheinen merkwürdigerweise bei ausgewachsenen Schmetterlingen, nicht aber bei

ihren Larven, ganz zu fehlen [Newbigin 37)].

Dagegen finden sich Lipochrome bei rotgefärbten Käfern und anderen Insekten anscheinend verbreitet. Solche wurden in den Flügeldecken des Pappelblattkäfers (Lina populi und Lina tremulae), der Marien würmchen (Coccinella septempunctata und quattripunctata), der Clythra quattripunctata, der Pyrochroa coccinea sowie der Feuerwanze (Pyrrhocoris) nachgewiesen [Zopf 25, 28), Physalix 30), Griffiths 38)]. Diese Pigmente zeigen das typische Verhalten der Lipochrome. Sie können aus den Flügeldecken mit Alkohol extrahiert und, nach Verseifung des Lösungsrückstandes mit Natronlauge, der Seife durch Aether oder Petroläther entzogen werden. Sie sind auch löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, in Fetten und ätherischen Oelen. Der rote Farbstoff von Lina populi geht mit Alkalien und alkalischen Erden wasserunlösliche Verbindungen ein, die Alkaliverbindungen lösen sich jedoch in Alkohol und Aether. Hinsichtlich ihres spektralen Verhaltens zerfallen diese, sowie auch andere Lipochrome in 2 Kategorien, je nachdem ihre Lösungen einen oder zwei Absorptionsstreifen auf-Sie geben mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure die charakteristische Blaufärbung und sind sehr unbeständig. Gerlach 29) konstatierte, dass ihre Entfärbung nicht sowohl dem Lichte, als vielmehr dem Luftsauerstoff zuzuschreiben sei.

Griffiths <sup>38</sup>) berechnete aus der Analyse eines Rohproduktes ("Coleopterin"), das durch Extraktion der Flügeldecken, roter Käfer mit Alkoholäther erhalten und durch wiederholtes Lösen in Alkohol gereinigt worden war (C 45,86  $^{\circ}/_{\circ}$ , H 2,74  $^{\circ}/_{\circ}$ , N 7,7  $^{\circ}/_{\circ}$ ) die Formel C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>.

3. Harnsäure und ihre Derivate. Von grossem biologischen Interesse ist die Entdeckung von Gowland Hopkins 17, 23, 35), dass die Harnsäure eine wichtige Rolle beim Aufbau der Pigmente gewisser Lepidopteren spielt.

Harnsäure

Die Flügel des Kohlweisslings (Pieris brassicae) verdanken ihre ringeln des opake weisse Farbe dem Vorkommen von Harnsäure als solcher. Hopweisslings kins 35) unterwarf dieselben, nach vorausgegangener Behandlung mit Alkohol und kaltem Wasser und einmaliger Extraktion mit kochendem Wasser, der Einwirkung verdünnten Ammoniaks oder schwacher Sodalösung. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit schied sich auf Säurezusatz ein schwerer Niederschlag ab, der in Alkali wiedergelöst und, nach Kochen mit Tierkohle neuerlich durch Säure gefällt, sich in Form rhombischer Krystalle abschied. Die Substanz erwies sich in ihren Reaktionen (Murexidreaktion, Fällbarkeit durch Sättigung der ammoniakalischen Lösung mit Ammoniumchlorid etc.) mit Harnsäure übereinstimmend und Analysen, zu denen einige Tausend Schmetterlinge das Material liefern mussten, lassen keinen Zweifel darüber, dass es sich wirklich um Harnsäure handle.

Gelbes Pigment der Pieriden

Hopkins untersuchte ferner das gelbe Pigment von Gonopteryx rhamni (Citronenvogel). Die Flügel von Schmetterlingen dieser Art wurden, nach Extraktion mit Alkohol und kaltem Wasser, mit destilliertem Wasser ausgekocht. Dabei ging das gelbe Pigment in Lösung und schied sich aus der filtrierten Flüssigkeit beim Erkalten in Form eines amorphen gelben Pulvers wieder ab. Dieses erwies sich löslich in Alkalien und in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform sowie auch in kaltem Wasser. Die ammoniakalische Lösung wurde durch Ansäuren gefällt und erschien durch ihre grüne Fluorescenz ausgezeichnet, die nach Zusatz von Chlorzink noch an Intensität zunahm. Die Lösungen des in trockenem Zustande orangegelben Pigments wurden durch Schwermetallsalze gefällt. Dasselbe löste sich unter Zersetzung in konzentrierter Salpetersäure und die beim Eindunsten in typischer Weise auftretende Murexidreaktion bewies die Zugehörigkeit der Substanz zur Harnsäurereihe.

Dieser gelbe Farbstoff ist überdies durch eine sehr charakteristische Reaktion ausgezeichnet. Wird derselbe mit Schwefelsäure (15-20%) am Wasserbade erhitzt, so wandelt er sich langsam in ein prächtig purpurrot gefärbtes Produkt ("Lepidoporphyrin") um. Dieses ist unlöslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, löst sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure. Die saure Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen (einen in Grün zwischen D und E und einen bei F). Beim Verdünnen oder Neutralisieren der schwefelsauren Lösung scheidet sich das Lepidoporphyrin in Form roter Flocken ab.

Hopkins analysierte das in der oben angegebenen Weise gewonnene gelbe Pigment mehrerer Pierisarten und erhielt annähernd übereinstimmende Werte. Aus den Mittelzahlen (C 38,13 %, H 3,47 %, N 37,11%, O 21,29% ergiebt sich, dass der Farbstoff zur Harnsäure in naher Beziehung steht. Es könnte sich etwa um eine Verbindung handeln, die sich aus der Harnsäure durch Ersatz eines O durch zwei H ableitet.

Merkwürdigerweise scheinen Pigmente dieser Art auf die Gruppe der Pieriden beschränkt zu sein. Bei anderen Schmetterlingen wurde vergebens darnach gesucht [vergl. auch Urech 82)].

Die Harnsäure und ihre Derivate, die sich in den Flügeln der Pieriden finden, müssen dem regen Stoffwechsel des Puppenstadiums entstammen. Die Exkretionsorgane (die Malpighi'schen Gefässe) treten einige Zeit vor Beendigung der Entwickelung in Aktion. Die Schmetterlinge entleeren unmittelbar nach dem Ausschlüpfen erhebliche Mengen von Harnsäure, und es ist nun eine sehr interessante Thatsache, dass bei den gelben Pieriden der Harnsäure ein gelbes Pigment beigemengt ist, das, wie aus der Lepidoporphyrinreaktion hervorgeht, mit dem gelben Flügelpigmente identisch ist. Es ergiebt sich hieraus die wichtige Schlussfolgerung, dass in diesem Falle Schmuckfarben als echte Exkretionsprodukte angesehen werden müssen. Die Schuppen sind anatomisch entwickelt, bevor noch die Pigmente auftreten. Die Flügel embryonaler Pieriden geben weder die Murexid- noch die Lepidoporphyrinreaktion, solange nicht der Zeitpunkt des Ausschlüpfens nahegerückt, also jene Phase erreicht ist, wo auch bereits die Anhäufung von Exkretionsprodukten in der Kloake beginnt (Hopkins).

Die Angaben von Hopkins finden im wesentlichen eine Bestätigung durch einen Befund von Griffiths 22), der einen grünen Farbstoff von saurem Charakter aus den Flügeln gewisser Schmetterlinge gewann ("Acide lépidoptérique") und dessen nahe Beziehung zur Harnsäure-

gruppe konstatierte\*).

IV. Der Cochenillefarbstoff. 1. Unter den Farbstoffen der Insekten ist wohl keiner auch nur annähernd so genau studiert worden, wie der Cochenillefarbstoff. Die Cochenille (Coccus cacti) ist in Mexiko einheimisch, wo sie auf der Fackeldistel (Opuntia coccinellifera) lebt und in grossem Umfange in den sogen. Nopalerien kultiviert wird. Von Mexiko aus wurde die Cochenille nach Spanien, Ost- und Westiudien, nach Teneriffa und an andere Orte verpflanzt; sie bildet einen bedeutenden Ausfuhrsartikel. Die käufliche Cochenille besteht aus den getrockneten, flügellosen Weibchen des Insektes. Die eingetrockneten Tierchen lassen nach Aufweichen in heissem Wasser noch einigermassen die Körperformen erkennen. Um einen Begriff von der Menge der zu industriellen Zwecken verarbeiteten Insekten zu geben, sei erwähnt, dass auf 1 Pfund etwa 70000 trockene Tierchen gehen. Der prachtvolle Cochenillefarbstoff ist seit alter Zeit bekannt und hat schon im 17. Jahrhundert die Alchymisten beschäftigt.

Zur Reindarstellung des Farbstoffes, der Reindarstellung 2. Reindarstellung. "Karminsäure", geht man nach Schunk und Marchlewski<sup>68</sup>) derart vor, dass gepulverte Cochenille mit Wasser ausgekocht und die filtrierte Lösung mit Bleiacetat versetzt wird. Dabei fällt der Farbstoff als ein dunkelvioletter Niederschlag aus. Dieser wird in Alkohol verteilt und durch tropfenweisen Zusatz konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Die gelblichrote, von schwefelsaurem Blei abfiltrierte Flüssigkeit wird nun

<sup>\*)</sup> Nach vorausgegangener Behandlung mit heissem Alkohol und Aether wurden die Schmetterlingsflügel mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Beim Einengen der Extraktionsflüseigkeit schied sich der grüne Farbstoff als amorphe Masse ab. Die Analyse desselben, sowie eines in seidenglänzenden Nadeln krystallisierenden Silbersalzes führte zur Formel  $C_{11}H_{12}N_8O_{10}$ . Bei langdauerndem Kochen mit Salzsäure soll die Umwandlung in Harnsäure nach der Gleichung erfolgen:  $C_{11}H_{12}N_8O_{10} = 2\ C_5H_4N_4O_3 + CO_2 + 2\ H_2O.$ 

bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft. Der amorphe Rückstand wird in kaltem absoluten Alkohol gelöst und die Lösung mit den mehrfachen Volumen Aether, Benzol oder Chloroform versetzt; dabei scheidet sich ein feurigroter Niederschlag ab; dieser wird abfiltriert, mit Benzol und Chloroform gewaschen, in absolutem Alkohol wieder gelöst. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung wird die Karminsäure krystallisiert erhalten.

Nach Miller und Rohde 62) verfährt man zur Krystallisation besser so, dass eine konzentrierte wässrige Karminsäurelösung mit Eisessig vermischt im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen wird; da die Karminsäure in Wasser leicht löslich, in Eisessig fast unlöslich ist, scheidet sie sich, nach Massgabe als das Wasser ab-

sorbiert wird, aus der Lösung ab.

Eigenschaften der Karminsäure 3. Eigenschaften. Die reine Karminsäure bildet graurote, prismatische Kryställchen, leicht löslich in Wasser, schwieriger in absolutem Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von wenig Baryum- oder Kaliumhydrat zunächst eine braune Fällung, deren Farbe, jedoch bei weiterem Zusatz der Hydroxyde violett wird. Die Niederschläge mit Blei und Aluminiumacetat sind violett, der Niederschlag mit Zinnehlorid scharlachrot. Die alkoholische Lösung der Karminsäure zeigt im Spektrum 3 nicht sehr gut begrenzte Bänder; eines im Grün, die anderen im Blau. Setzt man zur wässrigen Lösung der Karminsäure etwas Tierkohle hinzu, so verschwindet die rote Färbung der Lösung sofort; die Tierkohle schwillt enorm auf und die ganze Masse wird gelatinös. Diese Verbindung der Tierkohle mit Karminsäure wird durch Alkalien getrennt.

Zahlreiche Salze, Derivate und Kondensationsprodukte der Karminsäure sind eingehend studiert und analysiert worden; bezüglich ihrer Eigenschaften möge hier auf die Originalabhandlungen von Schützenberger 51), Schaller 52), Guignet 55), Miller und Rohde 62), Schunk und Marchlewski 63), H. Liebermann 67), C. Liebermann, Hörnig und Wie-

dermann 68) verwiesen werden.

Auf Grund des vorliegenden Materials haben C. Liebermann und seine Schüler die Formel C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>18</sub> als wahrscheinlichsten Ausdruck der quantitativen Zusammensetzung der Karminsäure aufgestellt.

Konstitution der Karmin-

4. Die Konstitution der Karminsäure. Die Versuche der Konstitutionsbestimmung der Karminsäure reichen bis in den Anfang des vorigen Jahrhunderts zurück. [John 44), Pelletier und Caventou 45), Lasseigne 46), Preisser 48), Arpe 49)]. Die ersten brauchbaren Analysen rühren von Warren de la Rue 50) her, der, entgegen den Angaben älterer Autoren, sich davon überzeugte, dass die Substanz (wie schon Berzelius behauptet hatte), stickstofffrei sei.

Von grosser Wichtigkeit für die Konstitutionsbestimmung der Karminsäure wurde ein krystallinisches Umwandlungsprodukt, die Nitrococcussäure, die Warren de la Rue 50) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Karminsäure erhielt. Die Konstitution dieses Derivats wurde von Liebermann und van Dorp 54) erkannt. Diese erhielten, indem sie die Säure im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 180° erhitzten, unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> Trinitrolkresol und gelangten zur Erkenntnis, dass die

Nitrokokkussäure eine Trinitrokresotinsäure sei

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme auf Karminrot erhielten sie weiter einen krystallinischen Farbstoff, das Ruficoccin  $C_{16}H_{10}O_6$ , aus dem durch Zinkstaubdestillation ein unzersetzt sublimierender Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{12}$  dargestellt wurde, der dem Anthracen nahezustehen schien.

Hugo Fürth 56) erhielt denselben Kohlenwasserstoff durch Zinkstaubdestillation aus "Coccinin", das nach Hlasiwetz und Grabowski 58) durch Schmelzen von Karmin mit Aetzkali dargestellt worden war, sowie auch direkt aus Karmin.

Hlasiwetz und Grabowski 53) glaubten, die Karminsäure sei ein Glykosid, das durch Einwirkung von Säuren in "Karminrot" und Zucker gespalten werden könne. Miller und Rohde 52) vermochten jedoch zu zeigen, dass die Karminsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure ihre Zusammensetzung nicht ändert, dass "Karminrot" und Karminsäure vielmehr in Wirklichkeit miteinander identisch seien.

Will und Leymann 58) stellten durch Einwirkung von Brom auf Karminrot 2 krystallinische Bromüre dar, aus denen durch Oxydation

ein Phthalsäurederivat
OH
COOH
OH
COOH

phthalsäure erhalten wurde. Damit war ein weiterer Schritt zur Erkenntnis der Karminsäurekonstitution gethan. In dem Studium dieser Bromüre fortfahrend, gelangten *Miller* und *Rohde* 62) zur Annahme, dass einem derselben, dem a-Bromkarmin die Konstitution

der Karminsäure selbst die Konstitution

zukomme. Dieser Annahme gemäss wäre also die Karminsäure als ein

Naphthochinonderivat zu betrachten.

Im Jahre 1894 gelang es Schunk und Marchlewski 68), die Karminsäure, die bis dahin allen Krystallisationsversuchen widerstanden hatte, schön krystallisiert zu erhalten (s. o.) und dadurch eine der grössten Schwierigkeiten, die sich dem Studium dieser merkwürdigen Substanz entgegengestellt hatten, zu beseitigen. — Einen weiteren bedeutenden Fortschritt brachten die Untersuchungen von Liebermann und Voswinkel 60). Diese Forscher erhielten durch Oxydation von Karminsäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung 2 krystallisierende Säuren: Cochenillesäure und

CH,

CH<sub>8</sub>

COOH

COOH

Coccinsaure. Die letztere ist eine Kresoldikarbonsaure

und dürfte wohl als die bromfreie Substanz zu dem von Will und Leymann aus Bromkarmin erhaltenen Phthalsäurederivat zu betrachten sein.

Die Cochenillesäure ist eine Kresoltrikarbonsäure OH

COOH
Auf Grund dieser Thatsache machte Liebermann gegenüber Miller und
Rohde geltend, dass die Karminsäure kein Naphthochinonderivat sei,
vielmehr als ein Hydrindenderivat angesehen werden müsse. Zum

Beispiel etwa OH CH-OH . Interessanterweise gelingt es

leicht, zahlreiche farbige Abkömmlinge der Indongruppe darzustellen, derart, dass dieser Komplex als ein eminent farbenbildender erscheint. Mischt man z. B. Dibromindon mit Natriumalkoholat und Malonsäureester, so tritt augenblicklich eine prachtvolle Karminfärbung auf unter gleichzeitiger Entstehung eines Kondensationsproduktes, etwa

$$\begin{array}{c|c} CO \\ \hline \\ C \cdot CH \\ \hline \\ COOC_2H_5 \\ \hline \\ COOC_2H_5 \\ \end{array}. \quad \text{In jüngster Zeit ist es ferner $Lieber-$}$$

mann und Landau 71) gelungen, zu zeigen, dass sich von dem Atom-CH<sub>3</sub>

komplex OH CO CH<sub>2</sub>, den sie als "Karminon" bezeichnen,

eine Reihe cochenillenähnlicher Farbstoffe ableiten lassen.

So dürfte denn durch die Untersuchungen Liebermann's und seiner Schüler die Frage der Konstitution der Karminsäure ihrer Lösung wesent-

lich näher gebracht sein.

5. Wir haben noch die Frage zu erörtern, welches die Art des Vorkommens des Cochenillefarbstoffes und welches seine Lokalisation in den tierischen Geweben sei; ob ferner der mehrfach geausserten Meinung, der Cochenillefarbstoff sei gar kein tierisches Produkt, sondern ein allenfalls modifizierter Bestandteil eines Pflanzenstoffes, irgend welche Berechtigung zukomme.

Paul Mayer 60, 61) beantwortet die erste Frage auf Grund seiner Lokali-Untersuchungen an lebenden Individuen von Coccus cacti dahin, dass Provenienz die Karminsäure in den Insekten nicht frei, sondern an Alkali ge-des

bunden enthalten sei.

Als Sitz der Färbung ist im wesentlichen der Fettkörper anzusehen. "Abgesehen vom Fettkörper und Dotter", sagt P. Mayer, "ist kein einziges Organ rot gefärbt, also namentlich auch nicht Haut, Darm, Speicheldrüsen, Nierenschläuche und Blut; ebensowenig ist es der Inhalt des Darmes und es ist daher vollkommen richtig, wenn man die Karminsäure ein Produkt des Tieres selber sein lässt. Ich muss dies auch gegenüber Büsgen aufrecht erhalten, der in seiner hübschen Arbeit über den Honigtau (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch., 25, 1891, p. 392) sagt, Schnitte durch den Stengel einer Opuntia aus Algier färben sich, wenn sie einige Tage in einer feuchten Kammer liegen, als wenn sie zum Zwecke der Kernfärbung mit einer Karminlösung behandelt worden wären. Er vermutet, der rote Farbstoff bilde sich vielleicht durch Oxydation aus einer farblosen Substanz und falls er identisch mit Karmin sei, so könne man dieses am Ende direkt aus der Pflanze gewinnen.... Durch Versuche habe ich auch die Färbung, allerdings eine mehr diffuse, erzielt. Nur handelt es sich dabei weder um Karmin noch um Karminsäure (die Reaktionen darauf schlugen alle fehl); sondern um irgend einen anderen roten Farbstoff, wie es deren im Pflanzenreiche ja so viele giebt."

V. Der Farbstoff der Kermesschildlaus. Die Weibchen der Kermesschildlaus (Lecanium Ilicis), die in Südeuropa an den Zweigen der Kermeseiche (Quercus coccifera) lebt, enthalten einen eigenartigen rotvioletten Farbstoff, der von Heise 64) einer genaueren Untersuchung unter- Farbstoff der Kermes

zogen worden ist.

schildlaus

Zu seiner Darstellung wurde das aus den gepulverten und getrockneten Insekten bestehende Rohprodukt zunächst durch Aether von Fett und Wachs befreit und sodann mit schwefelsäurehaltigem Alkohol Die alkoholische Lösung wurde mit Aether und soviel extrahiert. Wasser versetzt, dass Schichtung erfolgte, wobei der Farbstoff in die ätherische Schicht überging. Dieselbe wurde durch Schütteln mit Wasser gewaschen und ihr sodann durch essigsaures Natron der Farbstoff ent-Die dunkelviolette wässerige Natriumacetatlösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Farbe in ziegelrot umschlug. Nach einigem Stehen schied sich der Farbstoff in Form roter, aus feinen Nädelchen bestehender Flocken ab, die durch Umkrystallisieren aus säurehaltigem Wasser weiter gereinigt wurden.

Der so in reinem Zustande dargestellte Farbstoff erwies sich als stickstofffrei, löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform; er wird seiner sauren wässerigen Lösung durch Aether oder Amylalkohol leicht und vollständig entzogen und ist durch dieses Verhalten dem Cochenillefarbstoff gegenüber wohl unterschieden. Alkalien geben eine violette, schnell verblassende Färbung; Eisenacetat giebt einen schwarzen, Bleiacetat einen violetten, Kupfersulfat einen rotvioletten Niederschlag. Die Lösungen sind durch ein charakteristisches spektrales Verhalten ausgezeichnet.

Ausser den wenigen beschriebenen Pigmenten giebt es natürlich noch eine sehr grosse Zahl anderer Insektenfarbstoffe, die als chemische Individuen gelten müssten. Ueber viele derselben liegen auch noch Litteraturnotizen vor, so z. B. über das rote Pigment von Huechys sanguinea [Fumouze<sup>14</sup>)], das braune von Curculio cupreus [Griffiths<sup>34</sup>)], über Schmetterlingspigmente. Doch sind die bezüglichen Angaben zu dürftig, als dass ihre Erörterung hier von Interesse wäre.

Abbängigkeit des Kolorits von der Nabrung

VI. Einfluss der Nahrung auf die Färbung der Insekten. Wie allbekannt, existiert eine ausserordentlich umfangreiche Litteratur über die Abhängigkeit der Insektenfärbungen von äusseren Verhält-Es genügt hier wohl, daran zu erinnern, dass ein grosser Teil der Untersuchungen über Schutzfärbungen, über Mimicry, über Abhängigkeit der Färbung von den verschiedensten physikalischen und physiologischen Faktoren, wie Licht, Wärme und Feuchtigkeit, über Albinismus und Melanismus u. s. w. an Insekten ausgeführt worden sind. Soweit es sich bei den betreffenden Aenderungen des Kolorits nicht um Strukturfarben handelt, liegen hier in letzter Linie natürlich che-Ueber chemische Untersuchungen in dieser mische Vorgänge vor. Richtung ist einstweilen aber nichts zu berichten. Es ist nur zu hoffen. dass nach Massgabe der Entwickelung der vergleichenden Physiologie spätere Berichterstatter hier mehr zu erzählen haben werden. daher einstweilen genügen, auf die interessanten Zusammenfassungen des vorliegenden Beobachtungsmaterials in den Büchern von Poulton (The colours of animals, London, Kegan Paul, 1890) und M. Newbigin (Colour in nature, London, John Murray, 1898) und auf die darin enthaltenen Litteraturangaben zu verweisen.

Nur eine der einschlägigen Fragen, nämlich diejenige, inwieweit die Insektenfärbung von der aufgenommenen Nahrung abhängig sei, möge ihrer specifisch chemischen Natur wegen hier eine kurze Erörterung finden.

Krukenberg 11) sagt hierüber folgendes: "Allgemein bekannt ist die Behauptung, dass Schmetterlinge, ganz besonders Arten der Gattung Euprepia, eine andere Färbung als die gewöhnliche annehmen, wenn ihre Raupen mit ihnen für gewöhnlich nicht zu Gebote stehenden Blättern gefüttert werden. So soll Euprepia caja einfarbig braun werden, wenn man ihre Larven mit Walnussblättern ernährt. Die Raupe von Elloparia fasciaria soll auf Fichten grün, auf Kiefern braun sein und die Raupe von Xylomiges conspicillaris entsprechend der Verfärbung des Ginsters, auf dem sie lebt, die Farbe ebenfalls wechseln. Solange dieser jung ist, ist sie grün; wenn die gelben Blüten kommen, erscheint sie auch im gelben Kostüm und wechselt dieses noch einmal in Graubraun um, wenn sie, schon ausgewachsen, zwischen dürrem Laube sich bewegt. Eine andere Raupe, Eupithecia absinthiata, ein polyphages

Tier, soll auf der gelb blühenden Senecio jacobaea gelb, auf roten Centauren rötlich und auf weisser Kamille weiss sein."

Die Frage, inwieweit die Färbung grüner Insekten von der aufgenommenen Nahrung abhängig sei, hat in jenem Kapitel, in dem vom Chlorophyll die Rede war, bereits eine ausführliche Erörterung gefunden.

Habich <sup>20</sup>) führt eine Anzahl von Beispielen an, wie die Raupenarten der Gattung Eupithecia ihre Färbung je nach der aufgenommenen Nahrung ändern. So erscheint E. oblongata auf Buphthalmum salicifolium gelb, auf Scabiosen bläulich, auf Cirsium blassrot; E. absinthiata auf Calluna rosenrot, auf Solidago grünlichbraun. E. sabinata nährt sich von Juniperus communis; erhält sie in der Gefangenschaft die Nährpflanze in trockenem Zustande, so wird sie gelb bis rot, während sie im Freien hellgrün gefärbt ist. E. digitaliata nährt sich von den Staubfäden von Digitalis lutea; füttert man sie mit halbverdorrten Blüten, so verwandelt sich ihre ursprünglich grüne Farbe in rosa. Die E. sextiata wiederum, der die Blüten von Thymus serpyllum zur Nahrung dienen, erscheint gewöhnlich auf frisch blühenden Pflanzen grün; wenn die Thymusbüsche verblühen und eine rote Färbung annehmen, findet man auch die Raupen darauf rosa gefärbt.

Auch Cuénot (Influence du milieu sur les animaux, Paris, G. Mas-

son, p. 13-15) führt einige Beobachtungen dieser Art an.

Es wäre von grossem biologischen Interesse, mit Hülfe chemischer Methoden und des Spektroskops festzustellen, ob in diesen und ähnlichen Fällen eine wirkliche Aufnahme des betreffenden Pflanzenpigmentes und eine Ablagerung desselben in der Epidermis erfolgt, ähnlich wie dies *Poulton* für das Chlorophyll annimmt, oder ob die beobachteten Farbenveränderungen auf kompliziertere Ursachen zurückzuführen sind. Für die experimentelle Morphologie dürfte sich hier ein weites, fruchtbares Arbeitsfeld eröffnen.

Dass die experimentellen Bedingungen, um auf dem Wege der Ernährung Farbenveränderungen zu erzielen, nicht allzu leicht zu ermitteln sind, ergeben die negativen Befunde des hervorragenden Lepidopterenforschers Standfuss 36), der im Verlaufe vieler Jahre sich bemühte, bei Tausenden von Raupen durch ausschliessliche Ernährung mit fleisch, durch Zusatz von Säuren, Alkalien, Farbstoffen, Kochsalz u. s. w. Farbenveränderungen zu erzielen. Es wurde allenfalls Verkümmerung in Form und Grösse, niemals aber eine wesentliche Verschiebung der Färbung beobachtet. Am aussichtsvollsten dürfte eben für derartige Versuche der oben angedeutete, von der Natur gewiesene Weg sein.

Man könnte z. B. auch bei Raupen, die, wie manche der oben erwähnten Eupithecien, auf mehreren verschiedenen Nährpflanzen leben, den Versuch machen, der Nahrung der einen Art die mit Hülfe von Extraktionsmitteln abgetrennten Pflanzenpigmente der anderen Art beizumengen und so eine Farbenwandlung zu erzielen. Es könnte vielleicht auf diesem Wege gelingen, komplizierende Momente, wie z. B. die physikalische Wirkung des farbigen Hintergrundes, auf dem die Tiere leben, auszuschalten.

### Litteratur.

- 1) H. Reinsch, Ueber die braune Farbe des Maikäfers. Neues Jahrbuch für Pharmacie, Jahrg. II, 3, 1855, p. 309 (cit. Ann. d. Chemie u. Pharm., 161, p. 252).
- 2) A. Bogdanoff, Les pigments des Insectes sont ils insolubles? Bull. Soc. Nat. de Moscou, 37, 1864, p. 346-348 (cit. Zool. Rec., 1865, p. 385).
- 3) F. Leydig, Bemerkungen über Farben der Hautdecken und Nerven der Drüsen bei Insekten. Arch. f. mikr. Anat., 1876, p. 538-540.
  4) H. Hemmerling, Ueber die Hautsarbe der Insekten. Dissert. Bonn, 1878.
- 5) Krukenberg, Ueber tierische Farbstoffe und deren physiologische Bedeutung. Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 73-76. Vergl. auch: Vergl. Studien, 1. Reihe, 5. Abt., p. 65, Anm.
- 6) C. J. Müller, Colouring matter from the willowtree Aphis. Proc. Eastbourne. Nat Hist. Soc., 1881, 18. Nov. (citiert Journ. of the Roy. micr. Soc., 2 I, p. 39).
- 7) H. A. Hagen, The colour and the pattern of Insects. Proc. Americ. Acad. Boston. 17, 1882, p. 234-262 (citiert von F. Müller, Kosmos, 12, p. 466-469).
- 8) Mac Munn, On the occurrence of Chlorophyll in animals. Rep. of the Brit. Assoc.
- for Advance of Science. Southport 1883, p. 532-534. 9) Tschirch, Ueber Chlorophyll. Sitzungsber. d. Ges. naturforsch. Freunde, 1883, p. 192 -193 (citiert Zool. Jahresber., 1883 11, p. 118).
- 10) E. B. Poulton, The essential nature of the colouring of phytophagous larvae (and their pupae); with an account of some experiments upon the relation between colour of such larvae and that of their foodplants. Proc. roy. Soc., 38, 1885, p. 269
- 11) Krukenberg, Vergleichend physiologische Vorträge, 1886, p. 159-160.
- 12) Slater, On the presence of Tannin in certain Insects and its influence on their colours. Transact. Entom. Soc. London, 1887, p. 32-34 (cit. nach Zoolog. Jahresber. f. 1888, Arthrop., 12).
- 13) W. White, Experiments upon the colour-relation between the pupae of Pieris rapae and their immediate surroundings. By C. F. Griffiths. Transact, Entom. Soc. London, 2, 1888, p. 247-267 (citient Journ. of the Roy. microsc. Soc., 8 II, p. 727).
- 14) A. Fumouze, Sur l'Huechys sanguinea (Cicada sanguinolenta Olivier). Compt. rend., 106, 1888, p. 759-762.
- 15) E. B. Poulton, Further experiments upon the colour relation between phytophagous larvae and their surroundings. Rep. 57. Meet. Brit. Assoc. for Advance of
- Science, 1888, p. 756.

  16) An inquiry into the cause and extent of a special colour-relation between certain exposed lepidopterous pupae and the surfaces, which immediately surround them. Phil. Transact., 178, 1888, p. 311-441.
- 17) F. Gowland Hopkins, Note on a yellow pigment in butterflies. Chem. News, 60, p. 57. Proc. chem. Soc., 5, 1889, p. 117. Proc. roy. Soc., 57, p. 5.
- 18) Brogniart, Ann. Entom., Belg., 33, p. XVI (citient Zool. Record, 1889).
  19) E. B. Poulton, The colours of animals, their meaning and use, especially considered in the case of Insects. London 1890. Internat. Scientific Series, 68, p. 79-80.
- 20) O. Habich, Ueber den Einfluss des Futters auf die Färbung und Zeichnung der Raupen des Genus Eupithecia. Stettiner Entomol. Zeitung, 1891, p. 36-38.
- 21) F. H. P. Coste, On Insect Colours. Nature, 45, 1892, p. 513-517, 541-542. Vergl. auch: Entomologist, April 1890, Sept. 1891.
- 22) A. B. Griffiths, Recherches sur les couleurs de quelques Insectes. Compt. rend., 115, 1892, p. 958. Vergl, auch: Chem. News, 66, p. 305. Journ. Chem. Soc., 64,
- 23) F. Gowland Hopkins, Pigments of Lepidoptera. Nature, 45, 1892, p. 581.
- 24) E. B. Poulton, The experimental proof, that colours of certain lepidopterous larvae are largely due to modefied plants pigments, derived from food. Proc. 107. Soc., 54, 1893, p. 41-42, 417-430.
- 25) W. Zopf, Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen, 3. Heft, 1893. p. 32.
- 26) F. Urech, Ueber einen grünen Farbstoff in den Flügelchen der Chrysalide von Pieris brassicae. — Ueber die Eigenschaften der Schuppenpigmente einiger Lepidopteren-Species. Zool. Anzeiger, 15. Jahrg., p. 281-283, 299-306 (cit. Zool. Jahresbericht, 1892).
- 27) F. Heim, Sur le pigment rouge de Thrombidium fuliginosum. Bull. Soc. entomol. de France, 61, 1892, p. 49-50.

- 28) W. Zopf, Carotinbildung und Carotinausscheidung bei gewissen Käfern (Chrysomeliden und Coccinellen). Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen, 2. Heft, p. 12-16, Leipzig 1892.
- 29) M. Gerlach, Ueber die Ursachen der Unbeständigkeit carotinartiger Farbstoffe, Ibid., 1892, p. 51.
- 30) C. Physalix, Recherche sur la matière pigmentaire rouge de Pyrrhocoris apterus. Compt. rend., 118, 1894, p. 1282-1283.
- 31) H. Becquerel u. C. Brogniart, La matière verte chez les Phyllies, Orthoptères de la famille des Phasmides. Compt. rend., 118, 1894, p. 1299-1303.
- 32) F. Urech, Beiträge zur Kenntnis der Farbe von Insektenschuppen. I. Lepidopterenschuppen; II. Käferschuppen, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 57, 1894, p. 306 -384.
- 33) A. Spuler, Beiträge zur Kenntnis des feinen Baues und der Phylogenie der Flügelbedeckung der Schmetterlinge. Zool. Jahresbes., Abt. Anatomie, 8, 1895, p. 533 ff.
- 34) A. B. Griffiths, Sur un pigment brun dans les élytres de Curculio cupreus. Compt. rend., 120, 1895, p. 1064-1065. Chem. News, 71, p. 270.
- 35) F. G. Hopkins, The pigments of the Pieridae. Contribution to the study of excretory substances, which function in ornaments. Phil. Transact. London, 186, 1894, p. 661-682.
- 36) M. Standfuss, Handbuch der paläarktischen Grossschmetterlinge. Jena, G. Fischer, 1896, p. 213.
- 37) M. J. Newbigin, The pigments of animals. Nature Science, 8, 1896, p. 176.
- 38) A. B. Griffiths, La coléopterine, un pigment rouge dans les élytres de quelques coléoptères. Compt. rend., 124, 1897, p. 1460-1461.
- 39) E. Ray-Lankester, On the green pigment of the intestinal wall of the annelid Chae-
- topterus. Quart. Journ. Microsc. Science, 40, 1898, p. 452—453. 40) G. Friedmann, Üeber die Pigmentbildung in den Schmetterlingsflügeln. Archiv für mikrosk. Anat., 54, p. 88—95.
  41) M. J. Newbigin, Colour in nature. London 1898, p. 138—183.
- 42) H. E. Crampton, An experimental study upon Lepidoptera. Arch. f. Entwickelungsmechanik, 9, 1899, p. 308-311.
- 43) Kunckel d'Herculais, Les grands Acridiens . . . et leur changement de couleur suivant les âges et les saisons . . . rôle physiologique des pigments. Compt. rend., 131, 1900, p. 958—960.
- 44) John, Chemische Zergliederung der Cochenille, nebst Bemerkungen über den Farbstoff dieser Insekten. Chem. Schriften, 4, 1813, p. 210-224.
- 45) Pelletier et Caventou, Examen chimique de la Cochenille et de sa matière colorante. Ann. de Chemie et de Phys. (2), 8, 1818, p. 250-286.
- 46) Lasseigne, Journ. de Pharm. (2), 5, 1819, p. 435.
- 47) Berzelius, Traité de Chimie, 3, 1839, p. 803.
- 48) F. Preisser, Ueber organische Farbstoffe. Ann. der Chemie u. Pharmacie, 52, 1844, p. 375-377.
- 49) A. E. Arpe, Notiz über den Farbstoff der Cochenille. Ibid., 55, 1845, p. 101-102.
- 50) Warren de la Rue, Untersuchung der Cochenille. Ibid., 64, 1848, p. 1-39.
- 51) P. Schützenberger, Mémoire sur la composition de l'acide carminique et de quelques uns des ses dérivés. Ann. de Chemie et de Phys. (3), 5, 1858, p. 52-64.
- 52) C. Schaller, Sur l'acide carminique. Bull. Soc. Chim. (2), 2, 1864, p. 414-416.
- 53) Hlasiwetz u. Grabowski, Ueber die Karminsaure. Ann. d. Chemie u. Pharmacie, 141, 1867, p. 329-345. Vergl. auch: Wiener Akad. Ber., 54, p. 579. 54) C. Liebermann u. v. Dorp, Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffes. Ann. der Chemie
- u. Pharmacie, 163, 1872, p. 113.
- 55) E. Guignet, Actions des sels de chaux sur la décoction de la Cochenille. Bull. Soc. Chim. (2), 18, 1872, p. 162—164.
- 56) H. Fürth, Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffes. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 16, 1883, p. 2169.
- 57) C. Liebermann, Zur Kenntnis der Cochenille und des Cochenillekarmins. Ibid., 18, 1885, p. 1969—1975. 58) W. Will u. H. Leymann, Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffs. Ibid., 18, 1885,
- p. 3180-3193.
- 59) F. Lofar, Beiträge zur Kenntnis des Cochenillekarmins. Journ. f. prakt. Chemie (2), 43, 1891, p. 130-133.
- 60) P. Mayer, Ueber das Färben mit Karmin. Mitteil. d. zool. Station Neapel, 10, 1892, p. 496.

- 61) P. Mayer, Zur Kenntnis von Coccus cacti. Mitteil. d. zool, Station Neapel, 10, 1892, p. 505-518.
- 62) W. v. Miller u. G. Rohde, Zur Kenntnis des Cochenillesarbstoffs. Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., 26, 1893, p. 2647—2672 und 30, p. 1759.
- 63) E. Schunk u. L. Marchlewski, Zur Kenntnis der Karminsäure. Ibid., 27, 1894,
   p. 2979-2985. Vergl. auch H. Schunck, Dissert. München, 1886.
   64) R. Heise, Zur Kenntnis des Kermesbeeren- und Kermesschildlausfarbstoffes. Arb. aus
- dem Kaiserl. Gesundheitsamte, 11, 1895, p. 513-523.
- 65) C. Liebermann u. H. Voswinkel, Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffs. Ber der deutschen chem. Gesellsch., 30, 1897, p. 688—697 und 1731—1744. 66) — Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffs. Ibid., 31, 1898, p. 2079—2084.
- 67) H. Liebermann, Inaug.-Dissert. Berlin, 1899.
- 68) C. Liebermann, P. Hörnig u. F. Wiedermann, Ueber Abkömmlinge der Karminsaure.

  Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 33, 1900, p. 149.
- 69) J. Landau, Ueber gemischte Ester der Cochenillesäure. Ibid., 33, 1900, p. 2442 -2446.
- 70) Ueber Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenillesäure. Ibid., 33, 1900, p. 2446 -2453.
- 71) C. Liebermann u. J. Landau, Ueber Karminverbindungen. Ibid., 34, 1901, p. 2153 --2163.

# **Veberblick.**

Im Interesse der Uebersichtlichkeit möge hier eine Tabelle Platz finden, welche die einigermassen charakterisierten Pigmente, soweit sie bei wirbellosen Tieren vorkommen, umfasst und über ihre wichtigsten Reaktionen in gedrängter Form Aufschluss giebt.

# I. Farbstoffe der Hämatinreihe.

Vorkommen	Im Blute einiger Echinodermen: (bei Ophiactis virens und einer Holothurienart gefunden). Bei Würmern: zahlreichen Chätopoden, Gephyreen, Nemertinen und Hirudineen. Bei Mollusken: manchen Gastropoden (Planorbis) u. Muscheln (Arca, Solen, Pectunculus u. a.). Bei Crustaceen: manchen Branchiopoden, Ostracoden und Copepoden. Bei Insekten: Chironomus, Musca u. a.	Bei einigen Spongienarten (Halichondria, Leuconia u. a.); einigen Seerosen (Arten von Actinia, Sagartia, Bunodes). Im Ovarium und Verdauungstrakt eines Seesterns (Uraster rubens). In der Herz- und Pharynxmuskulatur gewisser Gastropoden, im Mantel und der Herzmuskulatur von Crustacen. In den Muskeln vieler Insekten.
Besondere Eigenschaften	Im oxydierten Zustande hell- Löslich in Wasser, unlöslich rot; Spektrum: zwei Streifen in Alkohol, Aether, Chloro- zwischen D und E. Im reduzierten Zustande dunkler, mehr violett- oder purpurfarben. Spektrum: Ein breiter Streifen zwischen D und b.  Spektrum: Ein breiter Streifen zwischen D und b.  Zwischen D und E. Im reduzierten Zustande dunkler, mehr violett- oder purpurfarben. Spektrum: Ein breiter Streifen zwischen D und b.  Zwischen D und b.  Spektrum: Ein breiter Holothurienart gebindung ein. Wird beim Erlichen Chätopoden, Gephyreen, von Eiweiss und Hämatin. Bei Mollus ken: manchen Gaster. Geht mit Kohlenoxyd. Stick- ropoden (Planorbis) u. Muscheln wird durch zahlreiche Agentien (KMnO4, Kapecty, etc.) in Branchiopoden, Ostracoden und Saures Methämoglobin ungegen an. a.  Spektrum: Ein breiter Streifen violett- oder purpurfarben von Eiweiss und Hämatin. Bei Mollus ken: manchen Gaster. repoden (Planorbis) u. Muscheln braunes Methämoglobin ungeren in und Copepoden. Bei Insekten: Chi-	Unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisenhaltig. Ueberführung in Bei einigen Spongienarten Aether, Chloroform, verdünnten wärmen mit Eisessig und Koch- einigen Seerosen (Arten von Alkohol oder Aether, leicht- zierende Agentien in alkalischer In Ovarium und Verdauungs- Lösungen werden durch End- Lösung in Häm och rom ogen. trakt eines Seeterns (Uraster alkalien gefällt.  In der Herz- und Praynxmuskulatur gewisser Gastropoden, im Mantel und Fuss mancher Muscheln. In der Herzmuskulatur von Crusta in der Muskeln vieren in der Muskel
Löslichkeit	Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Chlorolii form etc.  by vec.  co. o. o	Saure Lösung:  Spektrum vier Streifen: 1. Aether, Chloroform, verdünnten zwischen C u. D; 2. bei D; Säuren; löslich in angesäuerten b. E. 4. zwischen D u. E; 4. zwischen D u. E; 2. meist undeutlich. Alkalische Lösung:  Alkalische Lösungen sind direkren, grün-lich in dünneren Schichten.
Farbe und spektrales Verhalten	Im oxydierten Zustande hellrot; Spektrum: zwei Streifen zwiechen D und E. Im reduzierten Zustande dunkler, mehr violett- oder purpurfarben. Spektrum: Ein breiter Streifen zwischen D und b.	Saure Lösung:  Spektrum vier Streifen: 1. zwischen C u. D; 2. bei D; 3. zwischen D u. E; 4. zwischen b u. F. (2) meist undeutlich. Alkalische Lösung: Ein breiter Streifen zwischen C u. D. Alkalische Lösungen sind di- chroisch, rot in dickeren, grün- lich in dünneren Schichten.
Bezeichnung	Hāmoglobin	Hämatin

52		IX. Absch	nitt.		
Vorkommen	Neutralisieren C <sub>s.</sub> H <sub>s.</sub> N <sub>s.</sub> O <sub>s.</sub> (Nencki u. Sieber). Actinien, Hydroidpolypen, Wird beim ler salzsauren Natron h. in saurem h. Wasser. et in Wasser. h.	Bei Seeigeln (Sphära, Sphär- echinus) an die zelligen Elemente der Leibeshöhlenflüssigkeit ge- bunden.	Bei Gephyreen (Phascolosoma, Sipunculus) an die zelligen Elemente des Blutes gebunden.	Im Blute mancher Chäto- poden (Sabella, Siphonosto- mun, Chloronema, Branchiom- ma, Spirographis).	In den Tegumenten zahlreicher grüner Insekten (Schmetter- ling-larven, Canthariden, Heu- schrecken etc.) ??
Besondere Eigenschaften	Eisenfrei. Zusammensetzung C <sub>s.</sub> H <sub>se</sub> N <sub>s</sub> O <sub>e</sub> (Nencki u. Sieber).	Soll bei der Säurespaltung Hämochromogen und Hämato- porphyrin liefern. Zusammen- setzung (?) C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>13</sub> FeS <sub>2</sub> O <sub>13</sub> (Griffiths).	Entsteht durch Sauerstoffbindung aus einer farblosen Vorstufe (Hämerythrogen). Zusammenectzung (?) Curt H. 18. 18. 18. FeS., O.155 (Griffiths).	Scheint bei Spaltung durch Säuren oder Alkalien neben Eiweiss Hämatin zu liefern. Scheint Sauerstoff locker zu binden. Zusammensetzung (?) C <sub>600</sub> H <sub>844</sub> N <sub>1,48</sub> FeS <sub>2</sub> O <sub>187</sub> .	Liefert beim Abbau Hämatinderivate (Hämopyrrol).
Löslichkeit	Löslich in verdünnten Mineralsäuren; beim Neutralisieren erfolgt Fällung. Wird beim Uebersättigen der salzauren Lösung mit essigsauren Natron gefällt. Löslich in saurem Alkohol, unlöslich in Wasser.	Löslich in Wasser, Glycerin, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin etc.	Löslich in Waseer, fällbar durch Alkohol und Sättigung mit Magnesiumsulfat.	Löslich in Wasser, fällbar durch Sättigung mit Magnesiumsulfat und durch Alkohol.	Grün. Lösung zeigt 4 deutliche Löslich in Alkohol, Aether etc. Liefert beim Abbau Hämatin- In den Tegumenten zahlreicher Absorptionsstreifen bei C, D, zwischen D und E und bei F. Alkohollösung ist grün, mit schrecken etc.) ??
Farbe und spektrales Verhalten	Purpurrot. Spektrum der sauren Lösung: ein blasser Streifen auf D und ein dunkler unscharf begrenzter zwischen D und E.	Rote Lösung zeigt zwei Streifen, einen zwischen D und E und einen zwischen b und F.	Hämerythrin Rote Lösung zeigt kein cha- rakteristisches spektrales Ver- halten; wird durch Schütteln mit Kohlensäure entfärbt.	Grün. Spektrum: Oxydierte Form: zwei Streifen 1. zwischen C u. D; 2. zwischen D u. E. Reduzierte Form: ein Streifen zwischen C u. D.	Grün. Lösung zeigt 4 deutliche Absorptionsstreifen bei C, D, zwischen D und E und bei F. Alkohollösung ist grün, mit blutroter Fluorescenz.
Bezeichnung	Hämatopor- phyrin	Echinochrom	Hämerythrin	Chlorocruorin Grün. Form: C u. Reduz	Chlorophyll (?)

Biliverdin (?)	Grün.	Löslich in Alkalien, in Alkohol und in Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether. Fällbar durch alkalische Erden.	Gmelin'sche Reaktion.	Im Mesoderm von Actinia messembryanthomum. In den Gehäusen mancher Mol- lusken (Haliotis, Turbo, Trochus).
		II. Lipochrome.	ne.	
Lipochrome der Spon- gien	Rot oder gelb, ein oder zwei Streifen im grünen oder blauen Teile des Spektrums.	Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefel- kohlenstoff, Fetten und ätheri- schen Oelen etc., unlöslich in Wasser.	Löslich in Alkohol, Aether, Nicht verseifbar; wenig halt-Chloroform, Benzol, Schwefel- bar; konzentriere Schwefelsäure (Suberites, Tedania, Papillina, kohlenstoff, Fetten und ätheri- oder Salpetersäure bewirken schen Oelen etc., unlöslich in blaue bezw. grüne Färbung.  Wasser.	Bei vielen Spongienarten (Suberites, Tedanis, Papillins, Tethya u. a.)
Lipochrome der Cölen- teraten	do.	do.	do.	Bei Tubularien, Pennarien, Antennularien, Gor- goniden, Astroides u. a.
Lipochrone der Echino- dermen	do.	Ġŷ.	do.  Zusammensetzung des Lipo- chroms von Uraster rubens nach Griffith: C <sub>is</sub> H <sub>is</sub> N <sub>s</sub> O <sub>s</sub> (?).	do.  Zusammensetzung des Lipo- ter rubens und Astropecten chroms von Uraster rubens aurant. In den Ovarien, Vernach Griffith: CisHisN4O; (?). dauungsdrüsen, im Blute und den Polischen Blasen von Holothurien.
Lipochrome der Würmer	do.	do.	do. wie oben	Bei Terebella und anderen Röhren würmern.
Lipochrome der Mollusken	do.	do.	do.	Bei Littorina und gelben Pectenvarietäten.
Crustaceoru- bin	do.	Bildet mit Alkalien und alkalischen Erden orangerot gefärbte Verbindungen; unlöslich in Alkalien und kaltem Alkohol, z. T. löslich in Aether, Petroläther etc.	Bildet mit Alkalien und al- Von Pouchet in Form hexa. In den Panzern und der Hypokalischen Erden orangerot gegenaler roter Kryställchen mit dermis dekapoder Crustafärbte Verbindungen; unlöslich violettem Metallglanze darge- ceen. Bei Copepoden (Diaptoin Alkalien und kaltem Alkohol, stellt. Das Crustaccorubin entmus, Cyclops u. a.) und Phylzr. I löslich in Aether, Petrol- steht durch Umwandlung des lopoden (Daphniden u. a.) äther etc.	In den Panzern und der Hypodermis dekapoder Crusta- ceen. Bei Copepoden (Diaptomus, Cyclops u. a.) und Phyllopoden (Daphniden u. a.)

Vorkommen	do. wie oben In den Flügeldecken der Pappel- "Coleopterin" nach Griffiths: blattkäfer (Lina), der Cocci- C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>8</sub> (?) nelliden, bei Clythra, Pyrochroa, Pyrrhocoris u. a. und anderen Insekten.		nnlöslich Sehr un beständig. Wässerige Bei einigen Spongien (Hir-Chloro-Lösungen entfärben sich beim cinia variabilis, Renieren) und ird von Erhitzen. Korallen.	Kann nicht in Hämochromogen Bei Actinien (Bunodes crassi- übergeführt werden.	Lösung wird durch konzentrierte Bei Actinien (Cerianthus mem- Mineralsäuren entfärbt.	Bei Haarsternen (Antedon roeaceus).	Bei Haarsternen der Tiefsee (Pentakrinusarten).
Besondere Eigenschaften	do. wie oben "Coleopterin" nach Griffiths: C,H <sub>8</sub> NO <sub>s</sub> (?)	schiedener Art.	Sehr un beständig. Wässerige Lösungen entfärben sich beim Erhitzen.	Kann nicht in Hämochromogen übergeführt werden.		Lösung färbt sich mit Ammoniak dunkelviolett und ein purpurroter Niederschlag scheidet sich ab.	
Löslichkeit	do.	III. Rote Farbstoffe verschiedener Art.	schön violetter Löslich in Wasser, unlöslich Sehr unbeständig. Fluorescenz. in Alkohol, Aether, Chlorolich Lösungen entfärben form etc. Lösung wird von Ammoniak gefällt.		Leicht löslich in Ammoniak, Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether etc. und in verdünnten Säuren.	Löslich in Wasser, verdünntem und angesäuertem Alkohol, un- löslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefel- kohlenstoff etc.	Löslich in saurem, unlöslich in neutralem Alkohol.
Farbe und spektrales Verhalten	do.	П	Rosenrot mit schön violetter oder grüner Fluorescenz.	Spektrum ähnlich wie atin. Doch liegt ein Band a violetten Ende näher.	Purpurfarbig, keine Absorp- tionsbänder.	Rot. Spektrum 3 Absorptions- streifen zwischen D u. F. Auf Zusatz von Salzsäure Farben- umschlag in Orange. Spektrum zeigt dann nur mehr 2 Bänder bei E und F.	Saure rosenrote Lösung: drei Streifen bei D, zwischen D u. E und zwischen b u. F. Auf Ammoniakzusetz Umschlag in Blaugrün; Spektrum dann nur ein dunkles Band vor B.
Bezeichnung	Lipochrome der Insekten		Floridine	Actiniochrom Rot. Häm den	Purpuridin	Antedonin	Pentakrinin

	webe.	555	
Bei Purpura und Murex findet sich das Chromogen im Sekrete der Hypobranchialdrüse.	Im Sekrete der Drüsen von Bohatsch bei Aplysien.	Bei der Bryozoenart Bugula neritana.	Im Fettkörper und Eidotter von Coccus cacti.
Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert der Farbstoff in Form von Kryställehen. Krystallisiert aus heissem Anilin in Form metallisch glänzender Sternchen. Entsteht aus einem Chromogen bei Belichtung. Wird durch nasc. Wasserstoff und Chlorwasser entfärbt; zeigt einige Aehnlichkeit mit Indigofarbstohen.	Wird durch nascierenden Wasserstoff entfärbt. Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung eines blauen ätherlöslichen Pig- mentes (Aplysiocyanin).	Sehr lichtempfindlich. Wird auch durch Schwefelwasserstoff. Chlor, Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Ammoniak sowie Salzsäure bewirken blauviolette Färbung. Durch Siedehitze erfolgt keine Entfärbung.	Zusammensetzung: C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>13</sub> (Liebermann). Krystallisiert dargestellt.
Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Anilin; Eisessig- lösung wird durch Wasser ge- fällt.	Löslich in Alkohol und Wasser. Wird aus der angesäuerten Lösung (beim Schütteln) von Chloroform aufgenommen. Lösungen werden durch Sättigung mit Neutralsalzen gefällt.	Löslich in Waseer und Gly- cerin, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefel- kohlenstoff etc.	Leichtlöslich in Wasser, weniger Zusammensetzung: C <sub>13</sub> H <sub>j</sub> ,O <sub>13</sub> in absolutem Alkohol, sehr (Liebermann). Krystallisiert wenig in Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. Wässrige Lösung wird von Erdalisalzen alkalien u. Schwermetallsalzen gefällt.
Purpurrot. Spektrum: ein deut- licher Streifen in Orange und ein verschwommener Streifen in Gelbgrün.	Purpurrot. Spektrum: dunkles Absorptionsband in Blaugrün bei F und ein hellerer Streifen in Gelbgrün zwischen D u. E, der sich bei stärkerer Verdernung in 2 Straifen auflöst. Mineralsäuren bewirken Farbenumschlag in Blau, Alkalien schmutzig weinrote Färbung.	Purpurrot. Spektrum: 2 Bänder zwischen D und E und b und F.	Alkoholische Lösung zeigt 3 nicht sehr scharf begrenzte Streifen; einen in Grün, die anderen in Blau.
Purpur	Aplysiopur- purin	Bugula- purpur	Karminsäure

990			111, 110301		
Vorkommen	Weibchen von Lecanium ilicis.		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> In den Flügeln von Pieriden ion. (Lepidopteren).	Beim Er- elsäure er- in ein pur- Lepidopor-	Im Hautpigment der Capi- telliden (Borstenwürmer).
Besondere Eigenschaften	charakteristische Löslich in Alkohol, Aether und Stickstofffrei. Krystallisiert in Weibchen sifen. Alkalien Wasser, unlöslich in feinen Nadeln.  Heissem Wasser, unlöslich in feinen Nadeln.  Benzol und Chloroform. Wird der angesäuerten wäserigen Lösung durch Aether oder Amylalkohol leicht und vollständig entzogen. Lösungen sind durch Schwermetallsalze fällbar.	urinreihe.	ا خذ ا	Murexidreaktion. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in ein purpurotes Produkt (Lepidoporphyrin).	Unlöslich in kaltem Wasser, Zusammensetzung: C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O. Im Alkohol und Aether, löslich in verdüunten Mineralsäuren gelber Rückstand, der mit Allund Alkalien.  Fällbar durch ammoniakalische annimmt. Giebt mit Pikrin-Silberlösung und durch Kupfer-säure, chromsaurem Kali und mit Ferricyankalium charakteristische Verbindungen.
Löslichkeit	Löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Wird der angesäuerten wässerigen Lösung durch Aether oder Amylalkohol leicht und vollständig entzogen. Lösungen sind durch Schwermetallsalze fällbar.	IV. Farbstoffe der Purinreihe.	Schwerlöslich in Wasser, un- Zusammensetzung löslich in Alkohol und Aether; löslich in Alkalien. Fällbar durch Salzsäure.	Orangegelb. Ammoniakalische, chlorzinkhal- heissem Wasser, unlöslich in wärmen mit Schwefelsäure ertige Lösung zeigt grüne Fluo- Alkohol, Aether, Chloroform folgt Umwandlung in ein purrescenz. Lösungen werden durch An- phyrin).	Unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether, löslich in verdüunten Mineralsäuren und Alkalien. Fällbar durch ammoniakalische Silberlösung und durch Kupfer- acetat.
Farbe und spektrales Verhalten	Lösung zeigt charakteristische Absorptionsstreifen. Alkalien bewirken violette schnell ver- liassende Färbung.		Opak weiss.	Orangegelb. Ammoniakalische, chlorzinkhal- tige Lösung zeigt grüne Fluo- rescenz.	Weisslich.
Bezeichnung	Kermesfarb- stoff		Harnsäure	Gelbes Pig- ment der Pieriden	Guanin

	٩
	2
•	C
	-
	٢
	Œ
	٠.
:	
-	
	,
:	>

Aethalio- flavin	Gelb, mit Säure orange; mit Alkali bräunlichgelb: beim Kochen mit Alkali blutrot. Keine deutlichen Absorptions- bänder.	Gelb, mit Säure orange; mit Löslich in Alkohol. Geht nach Scheint sich leicht in einen In den Plasmodien von Aetha-Alkali bräunlichgelb: beim Verseifung mit Alkali nicht Kochen mit Alkali blutrot. direkt, sondern erst nach Säure-Keine deutlichen Absorptions- zusatz in Aether über.	Scheint sich leicht in einen blauschwarzen Farbstoff umzuwandeln.	In den Plasmodien von Aetha- lium septicum.
Aplysino- fulvin	Gelb.	Löslich in Wasser, Alkohol, Gelber Farbstoff Aether, Benzol, Schwefelkohlen- sich durch Oxyds dunkelviolettes Verwandlung wird hitze, Alkohol, Alk felwasserstoff u. s.	Löslich in Wasser, Alkohol, Gelber Farbstoff verwandelt In Aplysina aërophoba und Aether, Benzol, Schwefelkohlen- sich durch Oxydation in ein Aplysina sulfurea (Spondunkelviolettes Pigment, Verwandlung wird durch Siedehitze, Alkohol, Alkalien, Schwefelwasserstoff u. s. w. beschleunigt.	verwandelt In Aplysina aërophoba und ation in ein Aplysina sulfurea (Spondurch Siedeaurch Siedeaurch Siedeaurch Siedeaurch Schwe-
(telber Korallen- farbstoff	Gelb.	Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Petrol- äther etc.	lkohol, Verwandelt sich beim Absterben In zahlreichen gelben und gelb- Petrol- des Gewebes, sowie beim Er- wärmen auf 56° in einen schwarzen, in Wasser un- löslichen Farbstoff.	In zahlreichen gelben und gelbbraunen Korallenarten.
Gelber Farb- stoff der Holothurien	Gelber Farb- Gelbgrün; die alkalische Lösung stoff der fluoresciert schön blaugrün. Holothurien	Löslich in saurem Alkohol.	Wandelt sich leicht in ein In der Haut von Holothuria dunkelgefärbtes, schwer tubulosa, Holothuria nigra und lösliches Pigment um.	In der Haut von Holothuria tubulosa, Holothuria nigra und anderer Seewalzen.
Uranidin der Goldgelb, Arenicola Ammoniak gri	Goldgelb, grün fluorescierend; Ammoniak bewirkt smaradg- grüne Färbung.	Löslich in Alkohol.	Der gelbe Farbstoff verwandelt in der Haut mancher Borstensich leicht in ein in Wasser u. Ammoniak unlösliches "Melanin". Säutezusutz begünstigt die Umwandlung.	In der Haut mancher Borsten- würmer (Arenicola).
Chromogen des Arthro- podenblutes		Löslich in wasserhaltigem Alko-holäther; durch Schmermetall-tyrosinaseartigen Fermentes in salze, Phosphorwolframsäure usemmoniakalische Silberlösung nicht fällbar.	Wird durch die Wirkung eines Im tyrosinaseartigen Fermentes in ein Melanin umgewandelt.	Im Blute von Insekten und Crustaceen.

Bezeichnung	Farbe und spektrales Verhalten	Löslichkeit	Besondere Eigenschaften	Vorkommen
Chromogen des Ascidien- blutes (?)			Färbt sich durch Oxydation (?) In den Blutzellen mancher Asdunkelblau.	In den Blutzellen mancher As- cidien (Ascidia mamillaris, A. fumigata u. a.).

	In der corticalen Schicht von Stentor coeruleus.	In Schirme von Rhizostomen und anderen blauen Medusen.	Im Schirme der Medusc Pelagia.	In der blauen Koralle (Heliopora coerulea).
toffe.	Färbung wird von Säuren nicht In der corticalen Schicht von verändert, von Alkalien vertieft.	Blaue Lösung fluoresciert röt- Löslich in Wasser, unlöslich Bich. Spektrum: 3 Streifen 1. in Alkohol, Aether, Chloroform, märmen auf 40—60° eine rote in Alkohol, Aether, Chloroform, märmen auf 40—60° eine rote in Alkohol, Aether, Chloroform, parkern auf 40—60° eine rote in Alkohol, Aether, Chloroform, parkern Amelian Schwefelkohlenstoff, Benzin etc. Rärbung an, ebenso auf Säure- Rällbar durch Tannin und zusatz. Alkalien bewirken Amelitze, Ozon, Chlor, Brom, Kaliumperamanganat, Schwefell- ammon, Alkohol und Aether bewirken Entfärbung. Enthält kein Kupfer.		geben Unlöslich in verdünnten Mine- beorp- ralsäuren, löslich in Alkalien, wasser und von nascierendem pora coerulea).  Raserstoff entfärbt.  Schwefelkohlenstoff.
VI. Blaue Farbstoffe.		Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin etc. Fällbar durch Tannin und Bleigoetat.	charakteristisches Unlöslich in Wasser, löslich Zusammensetzung (?) in Alkohol, Aether, Eisessig, C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub> (Griffith u. Platt). Schwefelkohlenstoff etc.	Grünblaue Lösungen geben Unlöslich in verdünnten Mine- kein charakteristisches Absorp- ralsäuren, löslich in Alkalien, vasser und von nascierendem tionsspektrum.  säurehaltigen Alkohol, wenig löslich in Acston. unlöslich in Acston. unlöslich in Acston. Schwefelkohienstoff.
	Spektrum: 2 Streifen 1. in Rot vor C und 2. in Grün zwischen D und E.	Biaue Lösung fluoresciert röt- lich. Spektrum: 3 Streifen 1. im Orangegelb zwischen C und D; 2. in Gelbgrün hinter D; 3. in Grünblau.	Violett, kein charakteristisches Absorptionsspektrum.	Grünblaue Lösungen kein charakteristisches A tionsspektrum.
	Farbstoff von Stentor coeruleus	Cyanein	Pelageïn	Farbstoff der blauen Korallen

charakteristisches Löslich in verdünnten Säuren, Konzentrierte Schwefelsäure ben in Alkohol, Aether, Schwefelwirk kirschrote Färbung. Sehr igel (Toxopneustes lividus, kohlenstoff etc. Saure Lösung lichtempfindlich. Sphärechinus granularis, Echidurch Neutralisation fällbar.	Löslich in Wasser und Alkalien: Krystallisiert in Prismen — Im Blute zahlreicher Mollusulniselich in Alkohol, Aether, kupferhaltig. — Zusammen-Chloroform etc. Fällbar durch eetzung: C 53.66%, H 7,33% poden (Crustnecen, Barnonsulfat, Schwermetall-N 16,09%, S 0,68% (10,38%), thropoden (Crustnecen, Bkorozlawiszillungsmittel, vordiebt die typischen Eiweisersicht. Säurezusatz. reaktionen; koaguliert bei töst zu binden.	In den Tegumenten dekapoder Crustaceen.		Bei Bonellia viridis (Ge- phyree).	Verändert auf Säurezusatz seine Bei den Gephyreen Thales- Farbe nicht.
Löslich in verdünnten Säuren, Konzentrierte Schwefelsäure bein Alkohol, Aether, Schwefel- wirkt kirschrote Färbung. Sehr kohlenstoff etc. Saure Lösung lichtempfindlich.	Krystallisiert in Prismen — kupferhaltig. — Zusammen-setzung: C 53.66°, H 7.33°, N 16.09°, S 0.68°, C 10.38°, O 24.67°, Henzel. Giebt die typischen Eiweissreaktionen; koaguliert bei tsigeraktionen; koaguliert bei tsiger zu binden.	Krystallisiert in kleinen Prismen. Geht sehr leicht durch Erwärmen auf 45°-50°, durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether etc. in ein rotes Lipochrom (Crustaceorubin) über. Kupferfrei.	stoffe.	Alkoholische Lösung erscheint Unlöslich in Wasser, löslich in durchfallenden, blut- in Säuren, Alkahen, Alkohol, angesäuert, so wird sie blutrot; rot im auffallenden Lichte. Aether etc. Salzsaure Lösung beim Neutralisieren erscheint Spektrum zeigt 4 Streifen: 1. wird durch Verdünnen mit der ursprüngliche Farbstoff zwischen C und D; 2. bei D; Wasser, alkoholische Lösung wieder. (Unterschied gegenüber 3. zwischen E und b; 4. vor F.	Verändert auf Säurezusatz seine Farbe nicht.
Löslich in verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether, Schwefel-kohlenstoff etc. Saure Lösung durch Neutralisation fällbar.	Löslich in Wasser und Alkalien; unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. Fällbar durch Ammonsulfat, Schwermetall- salze, Eiweissfällungsmittel, vor- sicht. Säurezusatz.	Löslich in Wasser und verdünnten Neutralsalzlösungen. Fällbar durch Sättigung mit Ammonsulfat (nicht durch!Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat).	VII. Grüne Farbstoffe.	Alkoholische Lösung erscheint Unlöslich in Wasser, löslich in Wird die alkoholisch of im auffallenden, blut in Säuren, Alkalien, Alkohol, angesäuert, so wird si rot im auffallenden Lichte. Aether etc. Salzsaure Lösung beim Neutralisieren Spektrum zeigt 4 Streifen: 1. wird durch Verdünnen mit der ursprüngliche zwischen C und D; 2. bei D; Wasser, alkoholische Lösung wieder. Unterschied 3. zwischen E und b; 4. vor F.	Unlöelich in Alkohol.
Farbetoff der Violett, kein charakteristisches Echiniden Absorptionsspektrum.	Im oxydierten Zustande blau, im reduzierten farblos. Kein charakteristisches Absorptions- spektrum.	Blau.		Alkoholische Lösung erscheint grün im durchfallenden, blutrot im auffallenden Lichte. Spektrum zeigt 4 Streifen: 1. zwischen C und D; 2. bei D; 3. zwischen E und b; 4. vor F.	Kein Absorptionsband.
Farbetoff der Echiniden	Hāmocyanin	Cyanokry- stallin		Bonelleïn	Pigment von Thalesema u. Hamingia

500						
Vorkommen	Auf Säurezusatz schlägt Farbe Im Verdauungstrakte von in Indigobiau um. Beim Neu- Chätopterus (Borstenwurm). tralisieren zeigt der Farbstoff wieder das ursprüngliche Verhalten.	Pigment von Dunkelgrün, kein Absorptions- Löst sich in Alkohol mit dunkel- Balzsäure bewirkt braungelbe. Bei dem Borstenwurm Phyllo-Phyllodoce grüner, in Chloroform mit rot- Ammoniak schön rote Färbung. doce viridis. brauner, in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe.	Bei dem Rüsselegel Ponto- bdella.	Kein Absorptions- Löslich in verdünnten Säuren. Alkalizusatz bewirkt purpurrote In den Tegumenten des Oligoband.  Färbung. Zusammensetzung: (?) chäten Aeolosoma tenebra- C <sub>200</sub> HaseN <sub>103</sub> FeS <sub>2</sub> O <sub>168</sub> .		In den Tegumenten mancher Würmer (Arenicola, Hirudineen etc.) Mollusken (Limnäen, Miesmuscheln etc.) und vermutlich auch anderer dunkel pigmentierter Tiere. Im Tintense krete der Cephalopoden.
Besondere Eigenschaften	Auf Säurezusstz schlägt Farbe Im Verdauungstrakte von in Indigeblau um. Beim Neu- Chätopterus (Borstenwurm tralisieren zeigt der Farbstoff wieder das ursprüngliche Ver- halten.	Löst sich in Alkohol mit dunkel- Salzsäure bewirkt braungelbe, grüner, in Chloroform mit rotbrauner, in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe.	Salzsäure bewirkt Farbenum- Bei schlag in dunkelblau.	Alkalizusatz bewirkt purpurrote Färbung. Zusammensetzung: (?) C <sub>220</sub> Hess N <sub>108</sub> FeS <sub>2</sub> O <sub>168</sub> .	n e.	
Lðslichkeit	Löslich in Alkohol.	Löst sich in Alkohol mit dunkelgrüner, in Chloroform mit rotbrauner, in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe.		Löslich in verdünnten Säuren.	VIII. Melanine.	Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineral- säuren; schwerlöslich in Al- kalien.
Farbe und spektrales Verhalten	Alkoholische Lösung erscheint dunkelgrün mit roter Fluores- cenz. Spektrum 4 Streifen, ähnlich wie Chlorophyll (s. o.).	Dunkelgrün, kein Absorptions- band.	Pigment von Absorptionsspektrum ähnlich, Pontobdella doch nicht identisch mit demjenigen des Chlorophylls. Grüne Lösung zeigt keine rote Fluorescenz.	Gelbgrün. Kein Absorptions- band.		Schwarze oder brannschwarze Pigmente.
Bezeichnung	Chätopterin (?)	Pigment von Phyllodoce	Pigment von Pontobdella	Aeolosomin		Melanine

### X. ABSCHNITT.

# Reservestoffe und Aschenbestandteile.

# J. Das Glykogen.

1. In den früheren Abschnitten war bereits wiederholt vom Glykogen die Rede. Dasselbe ist, wie schon in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, ein Polysaccharid von der Zusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)x, das unter der Einwirkung von kochenden Mineralsäuren und von Enzymen zu Maltose und Traubenzucker umgewandelt wird. Das Glykogen bildet ein weisses, amorphes, in Wasser zu einer opalescenten Flüssigkeit lösliches Pulver. Seine Lösungen werden durch Alkohol gefällt und nehmen auf Zusatz einer Jodlösung eine rotbraune Färbung an.

Das Glykogen, welches fast gleichzeitig von Claude Bernard und Rolle den Glykogens von Hensen entdeckt worden ist, kommt im Organismus der Wirbeltiere im ausserordentlich weit verbreitet vor und dürfte als ein Bestandteil aller organismus wachstumsfähigen Zellen aufzufassen sein. Die embryonalen Gewebe sowie alle jene Organe, in denen sich lebhafte Zellproliferationsvorgänge abspielen, enthalten reichliche Glykogenmengen. Beim ausgewachsenen Wirbeltiere finden sich die grössten Quantitäten dieses komplexen Kohle-

hydrates in der Leber und in den Muskeln angehäuft.

Das Glykogen ist jene Form, in der die Kohlehydratreserven im Wirbeltierorganismus aufgestapelt werden. Sollen Kohlehydrate in den Säftestrom übergehen, so wird durch die Wirkung diastatischer Fermente das hochmolekulare, kolloïde, schwer diffusible Glykogen in leicht diffusiblen Zucker umgewandelt und dieser dem Orte seiner Bestimmung

zugeführt.

Es ergiebt sich nunmehr die von allgemein-biologischen Gesichtspunkten interessante Frage, inwieweit sich analoge Verhältnisse auch bei niederen Lebewesen finden und ob man berechtigt ist, anzunehmen, dass auch bei diesen letzteren das Glykogen oder eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung eine prädominierende Rolle als Reservestoff spielt. Daran schliesst sich die Frage, ob die Reservestoffe niederer Tiere im ganzen Organismus gleichmässig verbreitet vorkommen, oder aber, wie bei den Vertebraten, in besonderen Organen aufgestapelt werden.

Der Uebersichtlichkeit wegen dürfte es sich empfehlen, die ein-

zelnen Tierkreise systematisch durchzugehen.

2. Protozoen. J. Gottlieb 1) (1850) konstatierte, dass gewisse In-Paramylum fusorien (Euglena viridis) eine stärkeähnliche Substanz enthalten. Zur Euglenen Darstellung derselben wurden die mit Alkohol und Aether erschöpften

Protozoenleiber mit salzsäurehaltigem Alkohol behandelt. Dabei platzten die Hüllen und die stärkeartigen Körner konnten nach aussen gelangen. Die Trennung der Körner von den Meinbranen wurde durch sehr feines Baumwollengewebe bewerkstelligt, welches die feinen Partikelchen passieren liess, die gröberen Häute aber zurückhielt. Aus der so erhaltenen milchigen Flüssigkeit setzten sich nach längerem Stehen die Körner in Form einer blendend weissen Masse ab, die zum Zwecke weiterer Reinigung in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Säure gefällt wurde. Die so isolierte Substanz wurde durch Jod nicht gefärbt und erwies sich demnach sowohl vom Glykogen als auch von der Stärke verschieden; Gottlieb schlug für sie die Bezeichnung "Paramylum" vor. Kutscher"3) hatte neuerdings Gelegenheit, die obigen Angaben an Euglena sanguinea nachzuprüfen und im wesentlichen zu bestätigen. Er fand die Paramylumkörner widerstandsfähig gegen verdünnte Säuren und Fermente, löslich in Kalilauge, sowie bemerkenswerterweise auch in Formalin, nicht tingierbar durch Jod, und er konstatierte, dass Kochen mit verdünnter Salzsäure ihre Umwandlung in einen reduzierenden, gärungsfähigen Zucker bewirkt. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass ein grosser Teil (mindestens die Hälfte) der Leibessubstanz der Euglenen aus Paramylum besteht.

Die Angaben von Schneider 2), Rouget 4) und Anderen über das Vorkommen echter Stärke bei Infusorien dürften wohl insofern auf einem Irrtum beruhen, als die gefundenen Stärkekörner aller Wahrscheinlichkeit nach pflanzlicher Provenienz waren und parasitischen Algen an-

gehört haben (vergl. "Chlorophyll").

Infusorien

Das Vorkommen von echtem Glykogen bei den niedersten Lebebei Myxomyceten und wesen wurde von Kühne<sup>9</sup>) konstatiert: "Das kontraktile Protoplasma der Myxomyceten (Aethalium septicum) enthält sehr bedeutende Mengen von Glykogen, dessen Identität mit dem der Leber und der embryonalen Muskeln leicht festzustellen ist". Zu dem gleichen Ergebnisse gelangte Külz 22), indem er aus einer grösseren Menge von Aethalium septicum Glykogen nach dem Brücke schen Verfahren darstellte und durch die Analyse (C 43,62 %, H 6,89 %) identifizierte.

Certes 20) konstatierte bei Infusorien das regelmässige Vorkommen einer Substanz, die mit Jod eine weinrote, violette oder braune Färbung annimmt und sich oft an körnige Formelemente des Protoplasmas gebunden findet. Die glykogenartige Substanz wurde innerhalb der Keme, der kontraktilen und Verdauungsvakuolen sowie auch der Flimmerhaare regelmässig vermisst, fand sich aber stets in den Pseudopodien der Protozoen. Auch fand Maupas 32) bei Paramäcien, ebenso wie Maggi<sup>27</sup>) bei Amöben, Barfurth 81) bei Opalinen, Bursarien und Vorticellen eine Substanz, die in ihrem mikrochemischen Verhalten dem Glykogen gleicht. Barfurth kultivierte Infusorien auf Blutserum und vermochte dann aus der Kulturflüssigkeit nach Brücke's Methode Glykogen darzustellen.

Besonders auffallend sind die aus einer kohlehydratartigen Sub-Paraglykogen (Zooamvlum) stanz bestehenden Körner, welche das Endoplasma der Gregarinen eramvlum) stanz bestehenden Körner, welche das Endoplasma der Gregarinen erder füllen. Maupas 35) fand, dass die Körner auf Jodzusatz erst eine braungelbe Färbung annehmen, die nach erfolgter Quellung in violett übergeht und sprach sich dahin aus, dass das betreffende Kohlehydrat der Stärke näher stehe als dem Glykogen, und dies umsomehr, als man das Glykogen im allgemeinen nicht in Form fester, in kaltem Wasser unlöslicher Kapseln von charakteristischer Gestalt und doppelbrechendem Verhalten anzutreffen pflegt. Auch glaubte er gefunden zu haben, dass die Körner beim Lösen in warmem Wasser — im Gegensatze zum Glykogen — direkt eine reduzierende Lösung geben. Er schlug für die

Substanz die Bezeichnung "Zooamylum" vor.

Bütschli <sup>12, 34</sup>) unterwarf das Kohlehydrat im Endoplasma der Gregarinen, das er anfänglich für eine amyloïdartige Substanz gehalten hatte, einer eingehenden Untersuchung. Er fand, dass dasselbe mit Jod eine braunrote bis braunviolette Färbung annimmt, die auf Zusatz von Schwefelsäure in ein schönes Weinrot oder Veilchenblau umschlägt. Beim Erhitzen bis nahe an den Siedepunkt verschwindet die Jodfärbung, um beim Erkalten wieder aufzutreten. Mit kochendem Wasser können die Körner derart extrahiert werden, dass sie keine Jodreaktion mehr geben; dieselbe ist dann in der wässerigen Lösung wahrnehmbar. Durch Fällung der Letzteren mit Alkohol erhält man einen weissen, pulverförmigen Niederschlag, der aus dem Kohlehydrat besteht. Die Substanz ist in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser kaum löslich; durch heisses Wasser wird sie zum Quellen gebracht und allmählich gelöst. Die opalescente Lösung scheint schwer diffusibel zu sein. Durch Behandlung mit Speichel wird die Substanz rasch derart ver-ändert, dass die Jodreaktion verschwindet; sie wird jedoch nicht oder höchstens nur spurenweise in reduzierenden Zucker übergeführt. Dagegen gelingt die Ueberführung in Zucker ohne weiteres durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Während also Maupas angiebt, dass die Körner bereits durch Lösen in heissem Wasser in reduzierende Substanz übergehen, hebt Bütschli umgekehrt hervor, dass selbst Speicheldiastase, im Gegensatz zu ihrer Einwirkung auf gewöhnliches Glykogen, diese Umwandlung nicht zu bewerkstelligen vermag. Bütschli bezeichnet das Kohlehydrat als "Paraglykogen". Inwieweit es sich wirklich um eine Substanz

sui generis handelt, müssten weitere Untersuchungen lehren.

Während sonach das Vorkommen einer glykogenartigen Substanz bei den Protozoen sichergestellt ist, ist dies bei den Spongien nicht der Fall. Krukenberg 19) untersuchte eine Reihe von Schwämmen (Suberites, Tethya, Chondrosia, Myxilla) mit negativem Erfolge auf Glykogen. Die Frage, in welcher Form diese Tiere, sowie auch die Cölenteraten und Echinodermen ihre Kohlehydratreserven aufspeichern, steht noch offen \*). Picard 14) will allerdings bei Repräsentanten aller dieser Klassen Glykogen gefunden haben.

3. Würmer. Das Vorkommen von Glykogen bei Würmern (Lum-

3. Würmer. Das Vorkommen von Glykogen bei Würmern (Lumbricus, Tänia) wurde bereits von Cl. Bernard<sup>3</sup>) beobachtet; durch Auskochen mit Wasser erhielt er eine opalescente Lösung, die mit Jodtinktur eine weinrote Färbung annahm, nach Behandlung mit diastatischen Fermenten oder mit Säuren klar wurde und nunmehr einen reduzierenden, gärungsfähigen Zucker enthielt. Rindfleisch<sup>5</sup>), Foster<sup>6</sup>) und Frédéricq<sup>16</sup>) fanden Eingeweidewürmer (Tänien, Ascariden) reich an

<sup>\*)</sup> Keller 17) fand bei einigen Spongien (Renieren) kugelige Gebilde, die sich mit Jod intensiv blau färbten und die er als Stärke ansprach. Carter 18) beschrieb ähnliche Gebilde als "Eier" der Spongien, "in spite of the resemblance of the ova of sponges to the seed of plants". Dem heutigen Stande der Kenntnisse entsprechend, wird man wohl schwerlich irren, wenn man vermutet, es habe sich in diesen Fällen um stärkehaltige parasitische Algen gehandelt (vergl. Chlorophyll).

Glykogen Glykogen. Foster konstatierte bei Ascaris einen Glykogengehalt von Eingeweide- über 2 %, eine relativ sehr grosse Menge, die jedenfalls grösstenteils würmer auf Rechnung der sehr ausgebildeten Muskulatur kommt.

Zu noch höheren Werten gelangte neuerdings E. Weinland 19, der den Glykogengehalt von Eingeweidewürmern zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung machte. Unter Anwendung der Brücke-Külz'schen Methode fand cr bei Tänien einen Glykogengehalt von 1,5-4,7%, bei Ascaris einen solchen von 4,2-7,1% des frischen Tieres. Bestimmungen des Wassergehaltes ergaben, dass diese Werte bei Tänien 15-47%, bei Ascariden 20-34% der Trockensubstanz bedeuten. Das Glykogen kann also thatsächlich beinahe die Hälfte der Leibessubstanz eines Bandwurmes ausmachen. Im Tierreiche wird man vergebens nach einer ähnlichen Erscheinung suchen, und man muss sich un die Pflanzenwelt halten, um Analogien für eine Aufstapelung so kolossaler Kohlehydratvorräte in Organismen zu finden. Die Ursache dieses auffallenden Verhaltens ist sicherlich in der biologischen Ausnahmsstellung der Eingeweidewürmer gelegen, die darauf angewiesen sind, in einem sauerstofffreien Medium durch Spaltungsprozesse die für ihre Lebensvorgänge erforderliche Energiemenge zu produzieren. Von den hierher gehörigen, physiologisch merkwürdigen Erscheinungen, um deren Aufklärung sich namentlich Bunge und Weinland verdient gemacht haben, war bereits in dem die Respirationsvorgänge behandelnden Abschnitte ausführlich die Rede.

Foster 6) und Frédéricq 16) haben darauf aufmerksam gemacht, dass das Glykogen der Eingeweidewürmer, im Gegensatz zu demjenigen höherer Tiere, relativ stabil ist und innerhalb der Gewebe selbst bei Brutofentemperatur nicht ohne weiteres der Verzuckerung anheimfällt. Es ist dies sehr bemerkenswert, da ju diese Tiere innerhalb von Medien leben, die ausserordentlich reich an diastatischen Fermenten sind; wenn diese letzteren die Tegumente oder Darmwände der Entozoën zu durchdringen vermöchten, müsste das Glykogen eine schnelle fermentative Spaltung erfahren. Aus dem Umstande, dass dies nicht der Fall ist, folgt eben, dass die Eingeweidewürmer ebenso wirksame Schutzvorrichtungen gegenüber diastischen Fermenten besitzen, wie gegenüber den eiweissverdauenden Fermenten, die ihrer Leibessubstanz nichts anzuhaben vermögen.

Dass aber auch Würmer anderer Kategorien Glykogenvorräte in ihrem Organismus anhäufen, beweist der vorerwähnte Befund von Bernard<sup>3</sup>) beim Regenwurm. Auch vermochte G. Schwalbe<sup>11</sup>) das Vorkommen von Glykogen in der Marksubstanz der Muskelfasern beim Blutegel sicherzustellen.

Für die Frage der Identität dieses Glykogens mit demjenigen höherer Tiere sind die Bestimmungen der specifischen Drehung von Wert, die Weinland 46) mit dem Glykogen von Taenia expansa und Ascaris lumbricoides ausgeführt hat. Er fand  $a_D = +187-189$ , während die sorgfältigsten, hinsichtlich des Wirbeltierglykogens vorliegenden Bestimmungen, nämlich diejenigen Huppert's \*), den Mittelwert von 196,63 o ergeben haben.

<sup>\*)</sup> Ueber die specifische Drehung des Glykogens. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 18, 1894, p. 137—142.

Die bei Verzuckerung des Tänien- und Ascarisglykogens auftretende Hexose wurde durch Ueberführung in ein Osazon vom Schmelzpunkte 204-205° als Glukose erkannt [Weinland 46)].

4. Mollusken. Hinsichtlich der Rolle, welche das Glykogen im Glykogen Organismus der Mollusken spielt, können wir uns hier um so kürzer Mollusken fassen, als das wesentlichste auf diesen Gegenstand Bezügliche bereits früher, in jenem Abschnitte, der von der Verdauung der Kohlehydrate bei den Mollusken handelt, eine eingehende Erörterung gefunden hat. Wir dürfen uns daher hier auf einige ergänzende Angaben beschränken.

Bizio 7, 8, 10) dürfte der erste gewesen sein, der das Vorkommen von Glykogen bei Mollusken beschrieben hat. Seinen Angaben zufolge scheint insbesondere der Gehalt mancher Muscheln an Glykogen ein sehr erheblicher zu sein (Cardium 14 %), Osträa 91/2 %) [Chittenden 15) fand allerdings in den Muskeln von Pecten irradians nur  $2-2^{1/2} {}^{0/0}$  Glykogen; Barfurth <sup>81</sup>) im Fusse von Helix pomatia 3,29  ${}^{0/0}$ . Bizio wies auch darauf hin, dass das Molluskenglykogen leicht in Milchsäuregärung übergeht und dass die so gebildeten Säuremengen so gross sein können, dass sie den Eintritt der Fäulnis hintanhalten. Wenn er aber auf Grund der entstandenen Milchsäure das Glykogen quantitativ bestimmen wollte, so war das sicherlich kein glücklicher Griff. Ebenso war Bizio 24) im Unrecht, wenn er Claude Bernard 3, 18) gegenüber die Priorität für sich in Anspruch nahm, überhaupt der erste gewesen zu sein, der Glykogen bei wirbellosen Tieren beschrieben hat \*).

Das Vorkommen von Glykogen in der Sepienleber wurde später von Picard 14) erwähnt. Eine eingehende chemisch-analytische Untersuchung des Molluskenglykogens rührt aber erst von Chittenden 15) her (Näheres s. im Abschnitte über die Muskelextraktivstoffe). Die physiologische Bedeutung des Leberglykogens für die Vorgänge des Stoffwechsels und der Ernährung bei Mollusken wurde durch die eingehenden Untersuchungen von Barfurth 81), Yung, Hammarsten, Biedermann und Moriz 45) u. A. aufgeklärt (s. o.).

Von Landwehr's 26) vermeintlicher Entdeckung eines "Achrooglykogens" in der Weinbergschnecke und von der Berichtigung derselben durch Hammarsten 38) war im Abschnitte, der von den Mucinen und Mucoiden handelte, bereits die Rede.

Schliesslich sei noch auf die Untersuchungen von Blundstone 30) und Creighton 44) hingewiesen. Beide finden in Uebereinstimmung mit Barfurth 31), dass in den Molluskengeweben die Zellen des die Gefässe einscheidenden Bindegewebes eine hervorragende Rolle bei der Gly-kogenaufspeicherung spielen. Wenn aber Creighton seine Betrachtungen in dem Satze gipfeln lässt: "As the lymph of vertebrates is the accessory of their red blood, so the animal starch of mollusks is the accessory of their white blood", so ist das eine durchaus erkünstelte Ausdrucksweise, die nur geeignet erscheint, eine an sich einfache Sache mysteriös und kompliziert erscheinen zu lassen.

<sup>\*)</sup> Bizio scheint Cl. Bernard's erste Publikation (1859) übersehen und nur seine um 20 Jahre älteren "Leçons sur les phénomènes de la vie (1879)" gekannt zu haben.

Glykogen 5. Arthropoden. Die wichtige Rolle, welche das Glykogen im Arthropoden Organismus der Crustaceen spielt, ist in jenen Abschnitten, welche die Verdauungsvorgänge (insbesondere aber die chemische Zusammensetzung der sogen. Leber) einerseits, die Vorgänge der Häutung und Chitinbildung bei dieser Tierklasse andererseits zum Gegenstande haben, bereits ausführlich behandelt worden. Es mag daher hier, um Wiederholungen zu vermeiden, genügen, auf die betreffenden Kapitel zu verweisen.

Was die Insekten betrifft, hat bereits Bernard 18) betont, dass z. B. Fliegenlarven kolossale Mengen Glykogen namentlich in ihrem Fettkörper aufzustapeln vermögen, während grössere Zuckermengen im Larvenstadium vermisst werden und erst bei der Verpuppung aufzutreten scheinen. Auch Anderlini 87) vermochte Glykogen nach Brückes

Verfahren aus Bombyx mori zu gewinnen.

Eingehendere Untersuchungen über den Kohlehydratstoffwechsel der Insekten rühren von Bataillon und Couvreur 40, 41) her. Dieselben zeigten, dass der Gehalt an Glykogen und Zucker während der Metamorphoee der Seidenspinner wesentliche Aenderungen erfährt. Eine 1 Tag alte Puppe enthält etwa doppelt so viel Glykogen, als der Seidenwurm zu Beginn des Einspinnens. Das Maximum der Glykogenanhäufung wird also während eines Lebensabschnittes erreicht, in dem das Tier keine Nahrung aufnimmt; das Glykogen muss also auf Kosten der Leibessubstanz entstanden sein. Parallelbestimmungen des Gehaltes an Glykogen und Fett ergaben, dass das Maximum des einen mit dem Minimum des anderen einhergeht. Das Glykogen scheint also auf Kosten von Fett zu entstehen. Das angehäufte Glykogen geht während der späteren Abschnitte des Puppenstadiums in Zucker über, derart, dass am Ende desselben der Zuckergehalt sein Maximum erreicht, während das Glykogen grösstenteils verschwunden ist. Zur Zeit des Ausschlüpfens steht also dem Seidenspinner nahezu sein ganzer Kohlehydratvorrat in Form diffusiblen, im Säftestrom cirkulierenden, leicht verbrennbaren Zuckers zur Verfügung.

Die mitgeteilten Thatsachen, so lückenhaft sie an sich sein mögen, dürften genügen, um zu zeigen, dass der Kohlehydratstoffwechsel niederer Lebewesen weitgehende Analogien mit demjenigen der höchstorganisierten Tiere bietet und dass hier wie dort Kohlehydratreserven zum Teil in besonderen Organen in Form von Glykogen oder einer diesem nahe verwandten Substanz deponiert werden, um im Bedarfsfalle als Energiequelle zu dienen. Näheres über die Art, wie sich diese Vorgänge vollziehen, dürfte man erst erfahren, wenn man in ähnlicher Weise, wie dies bei Wirbeltieren schon vielfach geschehen ist, Mittel und Wege gefunden haben wird, um niedere Tiere genauen Stoffwechselversuchen mit Berücksichtigung der Respiration und Exkretion zu unterwerfen.

#### Litteratur.

 A. Schneider, Beiträge zur Kenntnis der Infusorien. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1854. p. 192-193.

Cl. Bernard, De la matière Glycogène chez les animaux dépourvus de foie. Comptrend. Soc. Biol. (3), 1, 1859, p. 53.

<sup>1)</sup> J. Gottlieb, Ueber eine neue mit Stärkemehl isomere Substanz. Annalen der Chemie und Pharmacie, 75, 1850, p. 51-61.

- 4) Rouget, Des substances amyloides; de leur rôle dans la constitution des tissus des ani maux. Journ. de la Physiol., 2, 1859, p. 315.
- 5) Rindfleisch, Zur Histologie der Cestoden. Archiv f. mikrosk. Anat., I, 1865, p. 142.
- 6) M. Foster, On the existence of Glycogen in the tissues of certain Entozoa. Proc. roy. Soc., 14, 1865, p. 543-546.
- 7) J. Bizio, Sur l'existence du glycogène dans les animaux invertebrés. Compt. rend., 62, 1866, p. 675-678.
- 8) Glicogeno negli animali invertebrati. Atti dell' Istituto Veneto di scienze (3), 11, 1866, p. 457-465.
- 9) W. Kühne, Lehrbuch der physiol. Chemie, Leipzig 1866, p. 334.
- 10) J. Bizio, Nouvelles recherches sur la Glycogène. Compt. rend., 65, 1867, p. 175-176.
- 11) G. Schwalbe, Ueber den feineren Bau der Muskelfasern wirbelloser Tiere. Archiv für
- mikrosk. Anat., 5, 1869, p. 220.
  12) O. Bütschli, Notiz über das Vorkommen einer dem Amyloid verwandten Substanz in einigen niederen Tieren. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1870, p. 362-365.
- 13) O. Nasse, Stoffwechsel der Muskeln. Hermann's Handbuch der Physiologie, 1879, I, 1. Teil, p. 280.
- 14) P. Picard, Observations sur la Glycogénie chez un certain nombre d'animaux marins. Gaz. médic., 1874, No. 47 (cit. Salkowski, Centralbl. f. d. mediz. Wissensch., 13, p. 462).
- 15) N. H. Chittenden, Ueber Glykogen und Glykokoll in dem Muskelgewebe des Pecten irradians. Ann. der Chemie u. Pharm., 178, 1875, p. 266-274.
- 16) L. Frédéricq, Sur la digestion des matières albuminoides chez quelques invertebrés. Arch. de Zool. exp., 7, 1878, p. 397.
- 17) Keller, Ueber den Bau der Reniera semitubulosa. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie. 30, 1878, p. 572-576.
- 18) Cl. Bernard, Leçons sur les phénomènes de la vie, 2, p. 106-116, Paris 1879.
- 19) Krukenberg, Zur vergleichend-physiol. Behandlung der Glykogenfrage. Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 52-60.
- 20) A. Certes, Sur la Glycogenèse chez les Infusoires. Compt. rend., 90, 1880, p. 77-80.
- 21) J. Bizio, Sopra il Glicogeno negli animali invertebrati. La Gazzetta chimica italiana, 11, 1881, p. 232-236.
- 22) E. Külz, Bildet der Muskel selbständig Glykogen? Pflüger's Archiv f. Physiol., 24, 1881, p. 65.
- 23) J. Bizio, Ueber das Verhalten des Glykogens bei wirbellosen Tieren. Moleschott's Untersuchungen zur Naturlehre, 13, 1881, p. 28-33. Vergl. auch: Nuove indagini sopra il glicogeno negli animali invertebrati. Atti del R. Istituto Veneto, febbrajo 1881.
- 24) Gli studi di Giovanni Bizio sul Glicogeno da lui defesi contra il Krukenberg ed il Bernard. Ibid. (5), 8, 1882, p. 189-196.
- 25) A. N. Vitzou, Recherches sur la structure et la formation des téguments chez les crustacées décapodes. Arch. de Zool. exp. 10, 1882, p. 554—568.
  26) Landwehr, Untersuchungen über das Mucin von Helix pomatia und ein neues Kohle-
- hydrat (Achrooglykogen) in der Weinbergschnecke. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 6, 1882, p. 74-77.
- 27) Krukenberg, Rechtfertigung meiner Einwände gegen Bizio's vermeintlichen Glykogennachweis bei wirbellosen Tieren. Vergl. Studien, 2. Reihe, 2. Abtlg., 1882, p. 59-62.
- 28) H. J. Carter, On the presence of starch granules in the ovum of the marine Sponges. Annals of Nat. Hist. (5), 12, 1888, p. 30-36.
- 29) Maggi, Di alcune funzioni degli esseri inferiori a contribuzione della morfologia dei Metazoi. Rend. Istit. Lomb. (2), 17, 1885 (cit. Cattaneo, Atti della Soc. Ital. di Scienze Naturali, 30, 1887, p. 240).
- 30) E. R. Blundstone, On the occurrence of Glycogen as a constituent of te vesicular cells of the connective tissue of Mollusks. Proc. roy. Soc., 38, 1885, p. 442
- —445. 31) Barfurth, Vergleichend histochemische Untersuchungen über das Glykogen. Archiv f. mikrosk. Anatomie, 25, 1885, p. 259.
- 32) E. Maupas, Sur la Glycogène chez les Infusoires ciliés. Compt. rend., 101, 1885, p. 1504-1506.
- 33) O. Hammarsten, Studien über Mucin und mucinähnliche Substanzen. Pflüger's Archiv f. Physiol., 36, 1885, p. 373 ff.
- 34) O. Bütschli, Bemerkungen über einen dem Glykogen verwandten Körper in den Gregarinen. Zeitschr. f. Biol., 21, 1885, p. 603-612.

35) E. Maupas, Sur les granules amylacées du Cystosoma des Grégarines. Compt. rend., 102, 1886, p. 120-123.

36) Kirch, Das Glykogen in den Geweben des Flusskrebses. Inaug.-Dissert. Bonn, 1886.

37) J. Anderlini, Il Glicogeno negli animali inferiori. Atti del R. Ist. Veneto (6), 5, 1887, p. 1291-1294 (cit. Chem. Centralbl., 1888, p. 451).

38) Fabre-Domergue, Sur la nature de certaines substances de réserve contenues dans le

protoplasme des Infusoires. Ann. de Micrographie, 1, 1888, p. 24—30.
39) Williams, On the meaning of the glycogenic function in the Molluska, Journ. Conch. Leeds, 6, 1889, p. 34—39 (cit. Zool. Jahresber., 1889, Molluska, 14).
40) E. Bataillon u. E. Couvreur, La fonction glycogénique chez le verà-soie pendant la

métamorphose. Compt. rend. Soc. Biol., 44, 1892, p. 669-671.

41) E. Couvreur, Sur la transformation de la Graisse en Glycogène chez le ver à soie pendant la metamorphose. Compt. rend. Soc. Biol., 47, 1895, p. 796-798.
42) Buscalioni, Sulla presenza di sostance amilacee (amilodestrina) nel Coccidium ovisorme.

Malpighia, 10, p. 535 (cit. Physiol. Centralbl., 10, 1896, p. 852).
43) F. Kutscher, Beitrag zur Kenntnis der Euglena sanguinea. Zeitschr. f. physiol. Chemie,

24, 1898, p. 363.

44) Ch. Creighton, Glycogen of snails and slugs in morphological and physiological cone spondence with de lymph system of vertebrates. London (Black) 1899 (citient W. A. Nagel, Zool. Centralbl., 1900, p. 410-411. List, Zool. Jahresber., 1899, Moll., 38).

45) W. Biedermann u. P. Moritz, Ueber die Funktion der sogen. Leber der Mollusken. Pfiüger's Archiv f. Physiol., 75, 1899, p. 1-86.

46) E. Weinland, Ueber den Glykogengehalt einiger parasitischer Würmer. Zeitschrift für Biologie, 41, 1901, p. 69-74.

### II. Die Fette.

Im Anschluss an die Erörterung der zur Kategorie der Kohlehydrate gehörigen Reservestoffe möge hier von den Fetten wirbelloser Tiere die Rede sein. Allen Zoologen und Histologen ist es wohl bekannt, dass sich eine Gewebsform, die in morphologischer Hinsicht dem Fettgewebe der Wirbeltiere entspricht, auch bei niederen Tieren ganz allgemein verbreitet findet. Es ergiebt sich nun aber die Frage, ob nicht zwischen den Fetten höherer und niederer Organismen weitgehende chemische Differenzen bestehen.

Krukenberg 10) bediente sich zum Nachweise der Fette einer zwar einfachen, aber doch wohl etwas rohen Methode: Er extrahierte die betreffenden Gewebe mit Alkohol und Aether und brachte den Extraktionsrückstand auf Papier; entstand ein transparenter Fleck, der beim Erwärmen am Wasserbade nicht verschwand, so wurde "Fett" als nachge-

Krukenberg 10) vermochte so "Fett" bei Repräsentanten der verschiedensten Tierklassen zu finden: beim Aethalium septicum, bei Actinien, Seesternen und Seewalzen, bei Würmern, Mollusken, Crustaceen und Ascidien.

Aetherisches

Bei Spongien (Chondrosia, Suberites, Geodia, Tethya, Aplysina spongien u. a.) dagegen gelang der Nachweis nicht. Wurde z. B. ein Papierstreifen mit dem weichen Rückstande des Alkohol-Aether-Extraktes einer Chondrosia reniformis bestrichen und das durchscheinende Papier um Wasserbade erwärmt, so verschwand die Transparenz sehr schnell. Krukenberg schloss daraus, es handle sich um ein "ätherisches Oel"

von grosser Flüchtigkeit, dem auch der angenehme, ananas- oder veilchenartige Geruch, den alkohol-ätherische Extrakte vieler Schwämme

aufweisen, eigentümlich sein soll.

Nur die Fette einiger Insekten sind etwas näher untersucht wor-Dagegen ist über die Natur der Fette, die bei anderen Tierklassen vorkommen, anscheinend so gut wie nichts bekannt, trotzdem das erforderliche Untersuchungsmaterial sicherlich leicht zu beschaffen wäre und die Frage der chemischen Beschaffenheit eines physiologisch so wichtigen Materials es an Dignität mit gar manchen oft bearbeiteten morphologischen Detailfragen wohl aufnehmen könnte.

Die Fette der Insekten sind allerdings, wie gesagt, einiger Aufsteam. merksamkeit gewürdigt worden. So fand Barruel<sup>3</sup>), dass Aphisarten (Blattläuse) ein eigentümliches Fett enthalten, dessen heisse alko- Oelsture holische Lösung beim Erkulten zu einer gelatinösen, aus einem Gewirre biegsamer Nadeln zusammengesetzten Masse gesteht. Die Nadeln erscheinen farb- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Aether. Sie schmelzen bereits bei 27 - 30 °. Durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure scheint daraus eine Fettsäure zu entstehen, die gleichfalls in Form von Nadeln krystallisiert und einen höheren Schmelzpunkt besitzt.

Lasseigne 5) erhielt durch Extraktion von Seidenraupen mit Alkohol und Aether ein Fett von öliger Consistenz, das von kochender Kalilauge, nicht aber von Bleioxyd verseift wurde. Aus der wässrigen Seifenlösung wurde durch Salzsäure ein öliges, teilweise erstarrendes Fettsäurengemenge abgeschieden. Der krystallinische Anteil erwies sich als Stearinsäure (C<sub>18</sub>H'<sub>36</sub>O<sub>2</sub>); der flüssige Anteil dürfte im wesentlichen

aus Oelsäure (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) bestanden haben.

In gründlicherer Weise wurde das Cantharidenfett unter der Anleitung von *Heintz* durch *Gössmann*<sup>6,7</sup>) untersucht. Durch Verseifung mehrerer Pfunde des Fettes, das in gereinigtem Zustande den Schmelzpunkt 32 0-34 0 aufwies, wurde einerseits Oelsäure (als ölsaurer Baryt analysiert), andererseits "Margarinsäure" erhalten. Nachdem aber Heintz die Existenz der Margarinsäure als eines chemischen Individuums bestritten hatte, gelang es auch Gössmann, seine Margarinsäure in 2 Säuren zu zerlegen, von denen die eine, die Stearinsäure, aus alkoholischer Lösung mit essigsaurer Magnesia direkt gefällt, die andere, die Palmitinsäure (C<sub>16</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>), aber erst bei weiterem Zusatz von Ammoniak niedergeschlagen wurde.

Die genauesten Angaben liegen über das Cochenillefett vor. Myristin Liebermann 11) extrahierte Cochenille mit Aether; der nach Vertreibung des Aethers erhaltene halberstarrte Rückstand wurde mit Hülfe eines Saugfilters vom Oel abgetrennt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Fett bestand aus nadelförmigen Krystallen mit dem Schmelzpunkte 55°; dieselben waren zerfliesslich in Chloroform, leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol. Die Analyse  $(C74,49-74,52^{\circ}/_{0}, H.12,24-12,35^{\circ}/_{0})$  ergab, dass es sich um Myristin\*) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (O.C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O)<sub>3</sub> handle, d. h. um den normalen Glycerinester der Myristinsäure C14H28O2. Es gelang auch die beiden Kom-

<sup>\*)</sup> Von Pelletier und Caventou 1) als "Stearin" beschrieben. Vergl. auch Kirchhoff2) und Joss4).

ponenten direkt zu identifizieren. Zum Nachweise des darin enthaltenen Glycerins wurde das Myristin durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge verseift, die von Alkohol befreite Lösung mit Salzsäure gefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert; so wurde schliesslich eine süss schmeckende Flüssigkeit erhalten, die beim Erhitzen weisse Dämpfe ausstiess, Fehling'sche Lösung nicht reduzierte, mit Jodphosphor heftig unter Bildung von charakteristisch riechendem Jodallyl  $C_8H_5J$  rengierte und daher als Glycerin angesprochen werden konnte. Die aus dem Myristin durch Verseifung gewonnene Säure erwies sich (Analyse C 73,81%, H 12,63%, Siedepunkt bei 100 mm Hg 248°) als Myristinsäure.

Neben dem Myristin fanden sich im Cochenillefett noch 2 der Oelsäurereihe angehörige Verbindungnn C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> und C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> und überdies 2 Substanzen vermutlich alkoholischer Natur von der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O und C<sub>86</sub>H<sub>72</sub>O, die der Verseifungsflüssig-

keit durch Aether entzogen werden konnten [Raimann 13)].

Das vorstehende Beispiel zeigt, wie verkehrt es wäre, aus der oberflächlichen Aehnlichkeit einiger morphologischer und chemischer Eigentümlichkeiten kurzweg den bequemen Schluss zu ziehen, dass die Fette niederer und höherer Tiere einander chemisch durchaus gleichwertig seien. Es scheint vielmehr, dass hier eine ebenso grosse Mannigfaltigkeit komplizierter Verhältnisse vorliegt, wie wir sie bei den Wachsarten, deren Verwandtschaft mit den Fetten ja ausser Frage steht, bereits kennen gelernt haben.

Undekan

Dass man hier aber auch darauf gefasst sein müsse, Substanzen zu begegnen, an die sonst der physiologische Chemiker nicht zu denken pflegt, möge nachstehendes Beispiel lehren: Schall 14) erhielt aus Ameisenöl eine flüchtige Substanz, die bei fraktionierter Destillation unter 720 mm Druck bei 1920-1940 als eine wasserhelle, nahezu geruchlose, schwach brennend schmeckende Substanz überging und die auf Grund ihrer quantitativen Zusammensetzung (C 84,84, H 15,49), ihrer Dampfdichte, ihres specifischen Gewichtes und ihres Siedepunktes als Undekan C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>, also als das 11. Glied der Paraffinreihe, erkannt wurde.

#### Litteratur.

I) Pelletier und Caventou, Examen chimique de la Cochenille et de sa matière colorante. Ann. de Chimie et de Phys., 8, 1818, p. 270 -- 276.

2) C. Kirchhoff, Ueber die Reinigung der europäischen Cochenille (Coccus polonicus). Allgem. Nordische Annalen f. d. Chemie von Scherer, 4, 1820, p. 44.

3) E. Barruel fils, D'une matière grasse trouvée dans les pucerons (aphis rosae et aphis sambuci). Journ. de Chimie méd., 7, 1831, p. 486—490.
4) J. R. Joss, Beiträge zur Kenntnis der Fettsubstanzen. Journ. f. praktische Chemie, 1,

1834, p. 33-34.
5) Lasseigne, Note sur l'existence d'une huile fixe dans les vers à soie. Journ, de Chimie

med., 20, 1844, p. 471—472. 6) A. Gössmann, Ueber die Natur des Fettes der Cochenille. Ann. d. Chemie u. Pharm., 86, 1853, p. 317-330. Vergl. auch: Ueber die Bestandteile der Canthariden. Dissert. Göttingen 1853.
7) — Ueber die Margarinsäure im Fette der Canthariden. Ann. d. Chemie u. Pharm.,

89, 1854, p. 123—125.
8) Wittstein, Maikäferöl. Handwörterbuch d. reinen u. angewandten Chemie, 5, p. 66. Braunschweig 1851.

9) W. Henneberg, Chemische Untersuchungen auf apistischem Gebiete mit Berücks d. Faulbrut. Journ. f. Landwirtschaft, 25, 1878, p. 471.

- 10) Krukenberg, Zur Verbreitung der Glyceride im Tierreiche. Vergl. Studien, 1880, 1. Reihe, 2. Abt., p. 40-52.

  11) C. Liebermann, Ueber das Wachs und die Fette der Cochenille. Ber. d. deutsch.
- chem. Gesellsch., 18, 1885, p. 1982—1983.

  12) E. Raimann, Ueber das Fett der Cochenille. Sitzungsber. d. Wiener Akad., 92, II,
- 1885, p. 1126—1133. 13) R. Dubois, Sur l'huile d'oeufs de la sauterelle d'Algérie (Acridium peregrinum). Compt.
- rend., 116, 1893, p. 1393—1394.

  14) C. Schall, Undekan als Hauptbestandteil des flüchtigen Ameisenöls. Ber. d. deutsch.
- chem. Ges., 25, 1893, p. 1489—1490.
- 15) A. Dastre, Sur les répartitions des matières grasses chez les Crustacées. Compt. rend. Soc. Biol., 53, 1901, p. 412-414.

  16) J. Sellier, Sur la Lipase du sang chez quelques groupes de poissons et d'animaux
- invertebrés. Compt. rend. Soc. Biol. 54, 1902, p. 195-196.

### III. Die Kalksalze.

Unter den anorganischen Bestandteilen der Leibessubstanz höherer wie niederer Tiere stehen die Kalksalze ihrer Menge nach weitaus im Vordergrunde. Ueberall dort, wo es sich darum handelt, mechanische Stützvorrichtungen oder aber schützende Hüllen zu konstruieren, pflegt die Natur - von den Ausnahmsfällen abgesehen, wo Kieselskelette vorkommen — Kalksalze zu verwenden. Man braucht nur einen flüchtigen Blick auf die Reihe der Tierklassen zu werfen, sich die mächtigen Kalkhüllen der Korallen, die Kalkeinlagerungen in den Tegumenten der Echinodermen, die kalkreichen Wohnröhren der tubicolen Würmer, die Gehäuse der Mollusken, die Panzer der Crustaceen, die verkalkten Chitindecken der Insekten und die Knochen der Wirbeltiere zu vergegenwärtigen, um eine Vorstellung von der unendlichen Mannigfaltigkeit der Formen zu bekommen, in denen dieses Baumaterial zur Verwendung gelangt.

So eingehend die morphologische Gestaltung aller dieser Gebilde in allen ihren Details und Varietäten studiert worden ist, so mangelhaft ist man über die chemischen Vorgänge unterrichtet, denen sie ihre Entstehung verdanken. Hier - wie so oft bei Erörterung vergleichendphysiologischer Probleme — muss man eingestehen, dass selbst die

Fundamentalfragen noch ihrer Erledigung harren.

1. Struktur der Schalen. Aus der Fülle morphologischen Mate- Krystallinische Beriales soll hier nur eine Frage wegen ihrer speciellen chemisch-physio- schaffenheit logischen Bedeutung herausgegriffen werden; nämlich die, ob die in den won Kalk-Tegumenten niederer Tiere abgelagerten Kalksalze eine krystallinische Beschaffenheit besitzen.

Graf Bournon (vergl. Noeggerath2) stellte im Jahre 1808 die Behauptung auf, die Conchylienschale sei ein Produkt der Krystallisation von kohlensaurem Kalk: Er wies u. a. darauf hin, dass z. B. die Schalen von Strombus gigas auf ihrem Bruche den rhomboedrischen Blätterdurchgang des krystallisierten kohlensauren Kalkes, ja sogar seine Winkeldimensionen in ebenso schöner Weise zeigen, wie ein Stück blätterigen Kalkspats. Weiterhin machte Hessel genauere Angaben über eine

bestimmte Lage der Kalkspatrhomboeder in den Tegumenten von Cri-Brewster beobachtete, dass der Perlmutterbelag der Muscheln sich hinsichtlich seiner Doppelbrechung optisch zweiachsig verhalte, und Necker9) zog aus verschiedenen optischen und morphologischen Eigenschaften, aus dem specifischen Gewichte und dem Härtegrade den Schluss, dass es Arragonit und nicht Kalkspat sei, aus dem fast alle Muscheln bestehen. Haidinger 10) wiederum fand dem Kalkspat entsprechende Teilungsflächen in den Stacheln von Seeigeln. Leydolt 23) gelangte durch seine Untersuchungen an den kalkigen Teilen verschiedener wirbelloser Tiere zu dem Ergebnisse, dass die kleinsten Kalkteilchen schon beim lebenden Tiere eine krystallinische Struktur besitzen und entweder dem rhomboedrischen oder dem prismatischen System angehören. So sollen die Schalen der Seeigel und mancher Muscheln ohne Perlmutterglanz aus rhomboedrischem, die von Meleagrina grösstenteils aus prismatischem Kalk bestehen, u. s. w. Bei den stacheltragenden Seeigeln falle die Krystallachse mit der Achse des Stachels zusammen. Semper 24) gab an, die krystallinische Struktur der Pulmonatenschale trete aufs deutlichste zutage, wenn man sie nach längerem Liegen in verdünnter Essigsäure zerbricht. Ferner sei auf die an morphologischen und krystallographischen Details reiche Arbeit von G. Rose<sup>26</sup>) hingewiesen, der bei den verschiedensten Tierklassen teils Kalkspat, teils Arragonit gefunden zu haben meinte.

Haeckel hat in seiner Monographie der Kalkschwämme wohl als der erste die Meinung geäussert, dass die Kalkspicula einheitliche Krystalle seien. Er bezeichnete dieselben als "Biokrystalle", da er annahm, dass der Vorgang der anorganischen Krystallisation durch die Thätigkeit des lebenden Protoplasmas modifiziert werde. Auch v. Ebner (\*\*) gab der Meinung Ausdruck, jedes einzelne Spiculum der Calcispongien stelle einen Kalkspatkrystall dar, der aber, da er eine organische Grundlage besitze, gewissermassen als Mischkrystall aufgefasst werden müsse und in seiner morphologischen Gestaltung von dem lebenden Organismus beeinflusst werde. Gleiches gelte auch für die Kalkteilchen des Echinodermenskelettes: so für die ellipsoidischen Blättehen aus der Haut der Holothurien, die "Anker" der Synaptiden, die Stacheln der Echi-

niden u. s. w.

Schliesslich sei erwähnt, das Agnes Kelly, welche unter Anwendung der mineralogischen Untersuchungstechnik die Schalen der verschiedensten Tiere prüfte, zu dem Ergebnis gelangte, das Calciumkarbonat sei darin zum Teil als Calcit, zum Teil in einer neuen Form, als "Conchit", vorhanden. Diese Krystallformen wurden durch Feststellung ihrer physikalischen Konstanten charakterisiert. Die meisten der Molluskengehäuse sollen aus Calcit, die Gerüste der Kalkschwämme und Crustaceenpanzer dagegen aus Conchit bestehen.

Diesen sehr positiv gehaltenen Angaben gegenüber fehlte es nicht an Stimmen, die das krystallinische Gefüge der Schalen für ein scheinbares erklärten (Carpenter u. A.) und namentlich auf die oft beobachteten gekrümmten Flächen und abgerundeten Winkel der Kalkprismen hinwiesen. Demgegenüber betonte aber schon Schlossberger <sup>27</sup>), dass Krystalle, die sich aus tierischen Flüssigkeiten abscheiden, oft die gleichen Eigentümlichkeiten aufweisen. Dass aber kohlensaurer Kalk auch in einer unverletzten Zelle Krystallform annehmen könne, lehre das häufige Vorkommen von Kalkspatkrystallen in Pflanzenzellen.

Es kann nicht Aufgabe dieses Buches sein, alle wechselnden Deutungen, welche diese morphologischen Befunde im Laufe der Zeiten erfahren haben, mitzuteilen. Es möge genügen, um die widerspruchvolle Auffassung dieser Frage während der letzten Jahre zu charakterisieren, hier die Schlussfolgerungen anzuführen, zu denen Stempel 54) in seiner zusammenfassenden kritischen Abhandlung über die Bildungsweise und das Wachstum der Muschel- und Schneckenschalen gelangt. Die Frage, ob man berechtigt sei, der Bildung von Calcosphäriten und der einfachen Krystallisation einen bestimmenden Einfluss auf die Entstehung der Schalen zuzuschreiben, beantwortet Stempel 54) in folgender Weise: "Was zunächst das Vorkommen von Calcosphäriten in der Molluskenschale anbelangt, so giebt es nur wenige Fälle, wo Strukturelemente der natürlichen Schale unzweifelhaft als Calcosphärite erkannt werden können... Die Fälle, wo sicherlich primäre Krystallisationsprozesse bei der Schalenbildung auftreten, scheinen nun ebenfalls nicht allzu häufig zu sein. . Von diesen zweifelhaften Fällen abgesehen, scheinen alle in festem Schalengefüge auftretenden Krystallbildungen allein auf sekundärer Krystallisation zu beruhen. . . . Wenn wir die fertig gebildete, erstarrte Schale unter allen Umständen als tot bezeichnen dürfen, so ist es wohl denkbar, dass in der kalkigen Substanz besonders älterer Schalenteile nachträglich sekundäre Molekularumlagerungen, vor allem Krystallisationsprozesse auftreten, die besonders dann, wenn mit ihnen ein Schwinden des Conchiolins Hand in Hand geht, die feinere Struktur in erheblicher Weise verändern können. Alle diese Veränderungen, deren Vorkommen an fossilen und recenten Schalen ja durch zahlreiche Untersuchungen vollkommen sichergestellt ist, können natürlich keinen Anspruch darauf machen, als vitale organische Wachstumsprozesse zu gelten. . . . Den wenigen Fällen, wo die Strukturelemente der Molluskenschale ganz oder teilweise auf primärer Krystallisation beruhen, steht nun eine wohl weit überwiegende Menge solcher Vorkommisse gegenüber, wo es vollkommen unmöglich ist, die Struktur der Schalen auf irgend welche Krystallisationsprozesse zurückzuführen, wo vielmehr gerade die Anordnung der nicht krystallisierbaren organischen Schalensubstanz, des Conchiolins, die ganze Schalenstruktur bestimmt."

Nun hat aber W. Biedermann 56, 57, 58) im Laufe der letzten Monate eine Reihe wichtiger, den Bau des Crustaceenpanzers und der Molluskengehäuse betreffender Arbeiten veröffentlicht, welche geeignet sind, die vorliegende Frage in einem neuen Lichte erscheinen zu lassen.

Verfertigt man einen dünnen Flächenschliff durch die tiefen Schichten des Crustaceenpanzers, so erscheint im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols die ganze Fläche gleichmässig matt leuchtend; geformte Kalkpartikelchen sind jedoch nicht zu sehen. Legt man jedoch ein solches Plättchen für einige Zeit in Wasser, so erscheint dasselbe mit zahlreichen, bis 1/2 mm grossen, glänzenden, sehr regelmässigen, prismatischen Krystallen bedeckt. Ganz ähnlich verhält sich auch der Panzer des Flusskrebses; schabt man mit dem Messer einige Spänchen davon ab und setzt Wasser hinzu, so treten bereits innerhalb weniger Minuten die charakteristischen prismatischen Kryställchen auf. Äls ferner Biedermann das Feilenmehl von Hummerpanzern mit Wasser aufgegossen und schnell filtriert hatte, sah er im Filtrate die Ausscheidung der Krystalle. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass durch das Wasser eine leicht krystallisierende Substanz aus dem Panzer

berausgelöst werde.

Die nähere Untersuchung der Krystalle ergab, dass dieselben einerseits reichliche Mengen Calciumphosphat enthalten und andererseits auch ein aus einer organischen (wahrscheinlich eiweissartigen) Substanz bestehendes Stroma besitzen. Es handelt sich also um Mischkrystalle. Auffallend ist die Unbeständigkeit derselben, welche schon beim einfachen Liegen unter Wasser oder Alkohol zutage tritt.

Die Befunde Biedermann's lassen wohl keine andere Deutung zu, als dass der Crustaceenpanzer eine komplizierte organische Kalkverbindung enthalte, welche bei Berührung mit Wasser unter Bildung

der charakteristischen schwerlöslichen Krystalle dissociiert.

Ganz ähnliche Krystalle beobachtete nun Biedermann auch im Blute von Crustaceen. Auch die von Schmidt (s. o. Blut der Mollusken) im Blute von Teichmuscheln auftretenden Krystalle scheinen der gleichen Kategorie anzugehören. Die Wichtigkeit dieses Befundes für die Auffassung der physiologischen Vorgänge der Schalenbildung (s. o.) liegt auf der Hand.

Nieder-

Biedermann griff jedoch das Problem auch noch von einer ganz Nieder-schlagsbil- anderen Seite an. Harting hatte beobachtet, dass, wenn man die koncentrierte Lösung eines Kalksalzes mit einer gleichfalls konzentrierten Natriumkarbonatlösung vermischt, zunächst überhaupt keine sichtbare Fällung entsteht; die ganze Masse gesteht vielmehr zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich allmählich unter Abscheidung von Sphäriten trübt.

Von dieser Beobachtung ausgehend, überband Biedermann die Mündung einer mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung gefüllten Eprouvette mit einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier und tauchte dieselbe in ein Gefäss mit Calciumchloridlösung ein. Die Beobachtung der mannigfach geformten Niederschlagsbildungen, welche bei der sehr langsam erfolgenden Mischung der beiden Medien entstanden und der Vergleich derselben mit den Formelementen der Molluskenschale, führte Biedermann zu der Ueberzeugung, dass extracellulär verlaufende Krystallisationsprozesse eine wichtige Rolle bei der Bildung der letzteren spielen müssen.

Wird die Lösung eines Calciumsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Natriumkarbonat versetzt, so erfolgt die Abscheidung des kohlensauren Kalkes in Krystallformen, die, nach Bourgeois, mit dem Gaylüssit übereinstimmen und die Zusammensetzung Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>8</sub>)<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O besitzen. Biedermann fand nun die vorerwähnten Krystalle aus Crustaceenpanzern, aus Crustaceen- und aus Molluskenblut in Form und Eigenschaften im wesentlichen mit dem Gaylüssit übereinstimmend; allerdings enthalten sie überdies Calciumphosphat und eine organische Substanz.

Das Calciumphosphat spielt sicherlich bei der Schalenbildung eine wichtige Rolle. Biedermann hat festgestellt, dass die jungsten wachsenden Teile der Schale im wesentlichen aus diesem Salze bestehen und erst später reichlich Calciumkarbonat aufnehmen.

Nachdem bereits Harting 31) darauf hingewiesen hatte, dass die Form der Culciumkarbonatabscheidung durch die gleichzeitige Entstehung von Calciumphosphat wesentlich beeinflusst wird, gelang es Biedermann, indem er unter gewissen Versuchsbedingungen Calciumsalze mit einem Gemenge von Natriumkarbonat und Natriumphosphat fällte, Strukturverhältnisse ähnlicher Art zu erzielen, wie sie in den Blätterschichten der

Gastropodenschale vorkommen.

"Fassen wir alles zusammen", sagt Biedermann 58), "so ergiebt sich, zusammendass Skelettbildungen bei Wirbellosen und Wirbeltieren im wesentlichen als Produkte specifischer Zellthätigkeit aufzufassen sind, wo-bei nicht nur das Material, sondern auch die Formgebung von der speeifischen Qualität, resp. Anordnung der Zellen und gewisser Zellbestandteile abhängt. Wir werden bei der Bildung der Kalkspicula von Spongien, sowie der Skelettelemente der Echinodermen Krystallisationsprozessen sicher einen weschtlichen Anteil an der schliesslichen Ausgestaltung der betreffenden Teile zuerteilen müssen; auf alle Fälle aber sind die ersten Anfänge der Formung derselben nicht darauf, sondern auf eine, durch andere Ursachen bedingte, Anordnung der secernierenden Plasmateilchen, resp. Zellen, zurückzuführen . . . . Ganz wesentlich anders aber liegen die Dinge bei der Bildung der Molluskenschalen . . . . Hier handelt es sich um Bildungen, welche in der Hauptsache auf Krystallisationsprozesse zurückzuführen sind, die, unabhängig von den lebendigen Zellen, ausserhalb derselben verlaufen und nur insofern von jenen beeinflusst werden, als im gegebenen Falle eine bestimmte Zusammensetzung des flüssigen Sekretes und vielleicht auch eine gewisse Orientierung der primären Krystallisationscentren die notwendige Voraussetzung ihrer Bildung ist."

2. Der Kreislauf des Kalkes. Im Zusammenhange mit dem so-Löslichkeit eben erörterten Probleme steht die Frage, ob eine chemische Bindung Kalkschalen zwischen der organischen Gerüstsubstanz der Schalen und den Kalk- in Wasser salzen bestehe. Bischoff 14) glaubte auf die Existenz einer solchen Bindung aus der Beobachtung schliessen zu sollen, dass Molluskenschalen in kohlensäurehaltigem Wasser ausscrordentlich viel schwerer löslich sind, als chemisch reiner kohlensaurer Kalk. (Er fand, dass die innere Schicht der Austernschale zu ihrer Lösung 36 mal soviel kohlensäurehaltigen Wassers bedarf, als Kreide und 100mal soviel als frisch gefälltes Calciumkarbonat.) Krukenberg 89) jedoch meint, diese Erscheinung lasse sich viel ungezwungener aus dem Umstande erklären, dass die einzelnen Kalkteilchen in der Schale von einer schützenden Hülle organischer Substanz umgeben sind.

Die Löslichkeit der Kalkgehäuse niederer Tiere im Seewasser spielt übrigens in der Erdgeschichte eine sehr wichtige Rolle. Namentlich in den warmen Gewässern tropischer Meere finden sich ungeheuere Mengen von Pteropoden, Heteropoden, Foraminiferen etc., die eine rein pelagische Existenz führen und gewaltige Mengen von Calciumkarbonat einschliessen. Murray 44) berechnete auf Grund seiner Versuche, dass in tropischen Meeren eine Wassermenge von einer Quadratmeile Oberfläche und 100 Faden Tiefe eine Menge von mindestens 16 Tonnen Calciumkarbonat an pelagische Organismen gebunden enthalte. Sterben dann diese Lebewesen ab, so sinken sie zu Boden und bedecken den Meeresgrund mit einer dicken kalkreichen Sedimentschicht. Eine der merkwürdigsten, durch die berühmte "Challanger "Expedition zutage geförderten Thatsachen ist nun die, dass diese

Kalkanhäufungen am Meeresboden fehlen, sobald man zu sehr grossen Tiefen gelangt, trotzdem in den oberen Wasserschichten über diesen abyssischen Tiefen gerade soviel kalkführende Organismen schweben, als anderswo. Während die Kalkablagerungen in einer Tiefe von 700 bis 1000 Faden gewaltige Dimensionen besitzen, vermisst man bei 1800 bis 2000 Faden Tiefe bereits die zarten Formen und bei 3000-4000 Faden Tiefe findet man überhaupt höchstens noch Fragmente der dicksten und kompaktesten Muscheln. Die einfache Erklärung für diese überraschende Wahrnehmung ist die, dass die untersinkenden Kalkgehäuse in Lösung gehen, bevor sie den weiten Weg, der sie zur Tiefe führt, zurückgelegt haben. Dabei ist auch zu beachten, dass das Lösungsvermögen des Wassers für Kalk in erster Linie von seinem Gehalte an Kohlensäure abhängt\*) und gerade in den Tiefen des Meeres häuft sich infolge der mangelnden Wasserbewegung und der Fülle in Zersetzung begriffener Organismen die Kohlensäure an. Vor allem ist aber zu bedenken, dass der in Zerfall begriffene Tierkörper des betreffenden Individuums selbst Kohlensäure liefert, um seine eigene Schale zu lösen. Auch die von Reid ermittelte Thatsache, dass kohlensäurehaltiges Wasser unter hohem Drucke mehr Calciumkarbonat löst, als unter Atmosphärendruck, kommt hier in Betracht; herrscht doch in den Tiefen des Weltmeeres ein gewaltiger Druck. [Murrey und Irvine 44)].

Kreislauf des Kalkes

So ist denn der Kalk in beständigem Kreislaufe begriffen. Der im Wasser gelöste Kalk bildet das Material, aus dem die Lebewesen ihre Gehäuse und Hüllen bauen, um es dann, nachdem sie ihres Daseins Cirkel vollendet haben, wieder dem Medium, aus dem es gekommen ist, zurückzuerstatten. Die Gesamtmenge der Ablagerungen übertrifft aber die Menge des in Lösungen gehenden Kalkes. Auf Grund der Messungen des "Challenger" hat es sich ergeben, dass die Kalkablagerungen am Meeresboden stellenweise eine Dicke von 22 Fuss erreichen; man hat berechnet, dass die Menge derselben dem Quantum des gegenwärtig im Seewasser gelösten Kalkes ungefähr gleichkommt und dass zur Bildung dieses Sedimentes ein Zeitraum von etwa 680000 Jahren erforderlich gewesen sein mag [vergl. Murray und Irvine 44)].

3. Chemismus der Schalenbildung. Wir gelangen nunmehr zur Erörterung der Frage, welcher chemische Vorgang der Ablagerung

des kohlensauren Kalkes in den Schalen zugrunde liege.

vorgang

Die Naturphilosophen früherer Jahrhunderte hatten die naive Vor-Schalen-bildung als stellung entwickelt, dass die Kalkschalen der Seetiere einfach durch Sekretions Inkrustation mit den Salzen des Seewassers entstehen, etwa so, wie ein in einer heissen kalkhaltigen Quelle liegender Gegenstand allmählich von einer Sinterhülle überzogen wird. Doch bereits im Jahre 1709 zog der scharfsinnige Réaumur aus Versuchen über die Heilung von Schalendefekten bei Schnecken den Schluss, dass die Molluskenschalen erhärtete Ausscheidungsprodukte des Tierkörpers seien und dass sie nur durch Anlagerung neuer Schichten, durch Apposition, zu

<sup>\*)</sup> Der grössere Kohlensäuregehalt dürfte auch die Ursache sein, weswegen kalkige Gebilde in Flusswasser bedeutend leichter löslich sind, als in Seewasser. Nach Thoulet 48) löst. 1 Liter Seewasser 0,000201, 1 Liter Süsswasser aber 0,003014 g gepulverter Korallen.

wachsen vermögen. Bald aber tauchte die Lehre vom Wachstum der Schale durch Einlagerung neuer Teile (Intussusception) auf und beherrschte für lange Zeit das Feld. Nach der Aufstellung der Zellen-lehre durch Schwann und Schleiden vertraten viele Forscher die Ansicht, die Schale der Mollusken sei cellulärer Natur, doch scheint es bereits um die Mitte des vorigen Jahrhunderts herum für ziemlich ausgemacht gegolten zu haben, dass es sich in Wirklichkeit um ein Sekretionsprodukt handle. Durch eingehende histologische Untersuchungen wurde dann der Beweis erbracht, dass die Beziehungen zwischen dem Körper des Weichtieres und seiner Schale durch ein Epithel vermittelt werden, welches durch einen einfachen Sekretionsvorgang die Schale produziert [bezügl, Details vergl. Stempel's 54) Abhandlung].

Bereits bei Besprechung der Eigenschaften des Molluskenblutes war von einer Vorstellung die Rede, die C. Schmidt<sup>11</sup>) hinsichtlich der Schalenbildung vorgebracht hatte. Er gab der Meinung Ausdruck, das Blut enthalte eine Kalkeiweissverbindung, welche auf die Körperoberfläche ausgeschieden werde, um in kohlensauren Kalk und in

Eiweiss zu zerfallen.

Im Anschluss daran wurde auseinandergesetzt, dass sich die Beobachtungen am Molluskenblute, die zu dieser Vorstellung geführt hatten, vielleicht in ungezwungener Weise durch die Annahme erklären lassen, dass das Blut durch seinen hohen Kohlensäuregehalt befähigt sei, Calciumkarbonat zu lösen und dass sich dieses abscheide, sobald der Kohlensäure an der Körperoberfläche Gelegenheit geboten wird, abzudunsten.

Die gleiche Vorstellung finden wir bei Moynier de Villepoix 48) Kalkabentwickelt. Alles deutet darauf hin, meint dieser Forscher, dass bei den ans kohlen-Weichtieren die Kalksalze durch die Lymphe nach der Körperperipherie haltigem und mit dem schleimigen Mantelsekret an die Oberfläche gelangen. Durch den Gehalt an Kohlensäure sei das Blut befähigt, kohlensauren Kalk in gelöster Form zu führen; an der Körperoberfläche krystallisiere, nach Massgabe als die Kohlensäure entweicht, das Karbonat in seiner Mischung mit organischer Substanz aus. Moynier de Villepoix suchte die natürlichen Verhältnisse der Schalenbildung künstlich nachzuahmen, indem er kohlensäurehaltiges Wasser mit Calciumkarbonat und mit einer Lösung von Eieralbumin schüttelte. Das klare Filtrat blieb teils einfach an der Luft, teils über gebranntem Kalk stehen. Mit dem Ent-weichen der Kohlensäure ging die Krystallisation des vorher gelösten Calciumkarbonats einher. Die sich abscheidenden Kalkkrystalle glichen nun angeblich in überraschender Weise hinsichtlich ihrer morphologischen Eigentümlichkeiten den doppelbrechenden Kalkteilchen der Molluskenschale; auch sei es durch Abänderung des quantitativen Verhältnisses zwischen Eiweiss und Kalksalz gelungen, eine Reihe von Variationen künstlich zu erzeugen \*).

Der vorgenannte Autor beobachtete ferner, dass, wenn bei einem lebenden Exemplar von Helix aspersa durch Abtragung eines Schalenfragmentes ein Teil des Lungensackes freigelegt wird, bereits nach 1 bis

<sup>\*)</sup> Auch aus Versuchen von Harting geht hervor, dass Kalkkarbonat eine radialstrahlige Struktur annimmt, sobald es in einem zähen, schleimigen Medium auskrystallisiert [vergl. Steinmann<sup>53</sup>)].

Fürth, Vergl. chem. Physiologic.

11/2, Stunden im Bereiche des Defektes die Bildung einer sehr zarten organischen Membran beginnt, die mit rhomboedrischen, radiär gestellten Krystallen von kohlensaurem Kalk übersät ist. Diese Membran nimmt schnell an Dicke zu und verschliesst endlich den Schalendefekt mit einer soliden Kalkwand. Die Bildung solcher Membranen wurde regelmässig auch bei solchen Tieren beobachtet, die bereits einige Monate lang gehungert hatten und, was besonders bemerkenswert ist: sie erfolgte auch in kohlensäurefreier Atmosphäre genau so wie bei Anwesenheit von Kohlendioxyd. Der Kohlensäuregehalt der Luft spielt also bei der Schalenbildung sicherlich keinerlei Rolle.

Dieser Anschauung, derzufolge die Kalkschalenbildung auf einer Abscheidung gelösten Calciumkarbonats infolge Entweichens der zur Lösung erforderlichen Kohlensäure beruht, steht (wenigstens scheinbar) eine andere Auffassung gegenüber.

Kalkfällung Das Seewasser enthält ungefähr 3,5 % fester Bestandteile; davon durch Ammonium entfallen auf Calciumsulfat 0,126 %, auf Calciumkarbonat jedoch nur karbonat 0,012 %. Es drängt sich daher die Frage auf, wieso es denn komme, dass bei den Kalkablagerungen in Seetieren das Calciumsulfat dem Karbonat gegenüber so ganz in den Hintergrund tritt.

> Murray und Irvine 44) entwickelten die Vorstellung, dass alle Tiere durch ihre Stoffwechselvorgänge Ammoniumkarbonat produzieren und dass sich dieses in den Tegumenten von Schaltieren mit dem Calciumsulfat des Seewassers nach der Gleichung

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

zu unlöslichem Calciumkarbonat und leicht löslichem Ammoniumsulfat umsetze. Auf diesen Vorgang führen die genannten Autoren speziell auch die Bildung der Korallenriffe zurück, wobei sie annehmen, dass nicht nur das an Ort und Stelle durch Lebensvorgänge entstehende Ammoniumkarbonat zur Kalkfällung verwertet werde, sondern auch solches kohlensaures Ammon, welches aus tierischem Material stammt, das noch unzersetzt durch Meeresströmungen aus kälteren Regionen äquatorialwärts geführt wird und dann erst in der Brutofenwärme tropischer Meere postmortale Zersetzungen erleidet.

Versetzt man Seewasser mit Ammoniumkarbonat, so wird etwa <sup>9</sup>/<sub>10</sub> des gelösten Kulkes als Karbonat gefällt, während die Magnesiasalze in Lösung bleiben. Es stimmt dies mit der an sich auffallenden Thatsache überein, dass sich in Korallenriffen und in den Ablagerungen der Tiefsee nur relativ geringe Mengen von Magnesia vorfinden.

Mit der obigen Vorstellung harmoniert auch die Thatsache, dass das Seewasser in den Korallenregionen etwa 3mal mehr Ammoniak enthält, als z. B. an den Küsten Deutschlands. Je wärmer das Wasser und je gleichmässiger seine Temperatur, desto günstigere Bedingungen sind eben für jene Zersetzungsvorgänge gegeben, die zur Bildung von Ammoniumkarbonat und daher zur Kalkfällung führen [Murray und Irvine 44)].

Auch die Beobachtung, dass Krabben, die in künstlichem Meerwasser gehalten wurden, welches zwar Calciumsulfat, nicht aber Calciumkarbonat enthielt, reichliche Mengen von kohlensaurem Kalk in ihren

Tegumenten abzulagern vermochten, erklärt sich so in ungezwungener Weise \*).

Zu den gleichen Vorstellungen gelangte auch, unabhängig von den vorerwähnten Forschern, der Freiburger Geologe Steinmann 58), indem er Hühnereiweisslösungen unter Zusatz von Calciumsulfat oder Calciumchlorid unter wechselnden Bedingungen der Fäulnis überliess und fand, dass das dabei auftretende Ammoniumkarbonat geeignet ist, eine Abscheidung von kohlensaurem Kalk in der für Molluskenschalen charakteristischen Weise zu bewirken. "Aus diesen Thatsachen", sagt Steinmann, "ergab sich für mich der Schluss, dass der Bildung von Kalkkarbonat in der Form von Muschelschalen kein spezifisch vitaler Prozess zugrunde zu liegen brauche, dass vielmehr die Ausfällung des Karbonates aus dem Meerwasser als eine einfache chemische Reaktion begriffen werden könne, die notwendig an die Zersetzung aller stickstoffhaltiger Stoffe, soweit sie kohlensaures Ammon dabei erzeugen, geknüpft sei."

Bei näherer Ueberlegung erweist sich der Gegensatz zwischen den Anschauungen von Moynier de Villepoix einerseits, Murray, Ivrine und Steinmann andererseits nicht so scharf, als es auf den ersten Blick wohl scheinen möchte. Die erstere Vorstellung geht davon aus, dass Calciumkarbonat im Blute gelöst sei. Woher stammt denn aber dieser kohlensaure Kalk bei Seetieren? Doch offenbar aus der Umsetzung der Kalksalze des Seewassers, also in erster Linie des Calciumsulfats, mit der an die Alkalisalze des Blutes gebundenen, den Verbrennungsprozessen im Organismus entstammenden Kohlensäure. Eine solche Umsetzung wird also in Wirklichkeit bei beiden Anschauungen vorausgesetzt. Dasjenige, worüber die Meinungen auseinandergehen, ist vielmehr die Frage, ob das dabei entstehende Calciumkarbonat in den Tegumenten direkt gefällt, oder ob es zunächst durch einen Ueberschuss von Kohlensäure im Blut gelöst werde, um erst nachher, nach Massgabe als die Kohlensäure an der Körperoberfläche abdunstet, auszukrystallisieren.

Verfasser beabsichtigt, die letztere Hypothese gelegentlich durch

nachstehende Versuchsanordnung zu prüfen:

Wenn es richtig ist, dass die Schalenbildung das Abdunsten von Versuche Kohlensäure an der Körperoberfläche voraussetzt, so muss sie natürlich Prüfung ausbleiben, wenn man diesen Vorgang lokal hindert. Dies dürfte in Hypothese einer die Atmung des Tieres nicht beeinträchtigenden Weise gelingen, indem man bei einer Schnecke einen Teil ihres Gehäuses ausbricht, einen kleinen Glascylinder über den Defekt stülpt und den unteren Rand desselben hermetisch an die umgebende Schale ankittet. Wird nun mit Hülfe einer passenden Vorrichtung der so abgeschlossene Raum mit Kohlensäure gefüllt, so kann, sobald der Druck derselben grösser ist als der Partiardruck der Kohlensäure im Blute, die letztere nicht mehr am Orte des Schalendefektes abdunsten. Die Ausheilung desselben, welche sonst sehr prompt vor sich geht, müsste also unter diesen Umständen ausbleiben.

<sup>\*)</sup> Auch Wirbeltiere verhalten sich ganz ähnlich. Hühner, die mit kalkfreiem Futter genährt werden, hören, sobald der Kalkvorrat in ihrem Organismus erschöpft ist, auf, Eier zu legen. Wird sodann Calciumsulfat ihrem Futter beigemengt, so legen sie bereits nach einigen Tagen wieder Eier mit Calciumkarbonatschalen.

Bisher war stets nur von kohlensaurem Kalk die Rede. In Wirklichkeit aber liegen die Verhältnisse, wie ein Blick auf die untenstehenden Tabellen lehrt, und wie aus den Biedermann'schen Versuchen hervorgeht, weit komplizierter; insbesondere ist auch neben Magnesiasalzen phosphorsaurer Kalk bei der Schalenbildung vielfach beteiligt. Doch kann auch die Abscheidung dieses Salzes in einfacher Weise erklärt werden. Die Hämolymphe mancher Tiere, z. B. der Krabben, enthält grössere Mengen Phosphorsäure. Ahmt man die natürlichen Verhältnisse nun dadurch nach, dass man Kalksalze durch Kohlensäure in Lösung bringt und ein Gemenge von Alkaliphosphat und Alkalikarbonat hinzufügt, so bildet sich bei längerem Stehen in der ursprünglich klaren Flüssigkeit ein wolkiger Niederschlag, der aus einem Gemenge von Calciumkarbonat und Calciumphosphat besteht [Irvine und Woodhead 15].

Wäre man über die quantitative Zusammensetzung des Blutes von Mollusken und Crustaceen in Bezug auf seine anorganischen Bestandteile genauer unterrichtet, als dies vorläufig der Fall ist, so könnte man den Versuch machen, aus dementsprechend künstlich zusammengesetzten kohlensäurehaltigen Lösungen durch Abdunsten der Kohlensäure Niederschläge zu erhalten und mit den natürlich entstandenen Kalkgebilden der betreffenden Tiere in Bezug auf das Mengenverhältnis ihrer Bestandteile (Karbonate und Phosphate des Calciums und Magnesiums, Culciumsulfat) zu vergleichen. Es wäre dies ein ähnlicher Vorgang, wie ihn moderne Mineralogen und Geologen gegenwärtig häufig verwenden, um die Ergebnisse der physikalischen Chemie ihrer Wissenschaft nutzbar zu machen und die Bildung von Gesteinen künstlich nachzuahmen. Man könnte so über die Frage ins klare kommen, ob es sich bei der Schalenbildung wirklich nur um eine einfache Niederschlagsbildung in einem Blutfiltrate handle oder ob hier die selektive Thätigkeit secernierender Epithelzellen mit ins Spiel komme, die der Nachahmung physiologischer Vorgänge mit den gegenwärtigen Hülfsmitteln der Chemie so oft hindernd im Wege steht.

Der Gedanke, dass es sich bei der Kalkablagerung in tierischen Tegumentgebilden um relativ einfache chemische Vorgänge handle, hat wohl auch O. Schmiedeberg vorgeschwebt, der beobachtete, dass das Mengenverhältnis des Kalkes und der Magnesia in den Onuphisröhren ungefähr dasselbe sei, wie im Meerwasser, und den Vorschlag machte, man solle versuchen, durch Züchtung der Tiere in Wasser von grösserem Magnesiagehalte Röhren von abweichender Zusammensetzung

zu gewinnen (s. o. unter "Gerüstsubstanzen der Würmer").

Deckung des Kalkbedarfes 4. Deckung des Kalkbedarfes. Dass Tiere mit Kalkschalen ein Bedürfnis nach Kalk besitzen, ist selbstverständlich. Den Seetieren stehen die unbegrenzten Kalkvorräte des Meerwassers zur Verfügung; anders aber verhält es sich mit den Bewohnern des Süsswassers und des Landes, denen es oft schwer fällt, die erforderlichen Kalkmengen aufzutreiben.

So findet man z. B. in Wäldern häufig Schnecken mit angenagten Gehäusen. Bei Nachforschung nach der Ursache dieser Erscheinung beobachtete *Clessin* 32), dass sich Tiere der gleichen Species häufig gegenseitig benagen, wenn ihnen die durch Belecken kalkhaltiger Gesteine und Erden gewonnene Kalkmenge nicht mehr genügt. Ist die

Kalkgewinnung allzusehr erschwert, s. B. in Wäldern mit dicker Humusschicht, so verschwinden die Schnecken. Ob die Angabe Brockmeier's\*), dass Schnecken befähigt seien, mit ihrer Fusssohle Kalk aufzunehmen,

begründet ist, mag dahingestellt bleiben.

Die Mehrzahl der Land- und Süsswasser-Mollusken scheinen ihre Gehäuse je nach dem ihnen zur Verfügung stehenden Kalkvorrat zu modifizieren. Im allgemeinen sind dünne, durchsichtige Schalen Zeichen eines kalkarmen Mediums, feste, schwere Gehäuse dagegen deuten auf Kalkreichtum. Oft kommt es im letzteren Falle auch zur Bildung von Wülsten u. dergl. Ein hübsches Beispiel für Formabänderung in Abhängigkeit von dem genannten Faktor bieten Clausilien, die dort, wo sie viel Kalk finden, lange, schlanke Gehäuse, bei Kalkarmut aber kurze, dickere Schalen bauen. Muscheln in kalkarmen Gewässern besitzen meist dünne, zerbrechliche Gehäuse [Fischer 17], Moynier de Villepoix 48)].

Von der wichtigen Rolle, welche die Molluskenleber als Vorratskammer für die Kalkreserven spielt, war bereits in dem Abschnitte, der

von der Ernährung handelte, ausführlich die Rede.

5. Quantitative Zusammensetzung der Kalkgebilde. Zum Schlusse Quantitative möge eine tabellarische Zusammenstellung einer Anzahl analytischer An- Zusammensetzung gaben über die quantitative Zusammensetzung der Kalkgebilde niederer der Kalkgebilde Tiere Platz finden.

(Tabelle siehe p. 582 u. 583.)

#### Litteratur.

I) Merat Guillot, Analyse comparée des os de l'homme avec ceux de différents animaux. Ann. de Chimie (1), 34, p. 71, An. VIIIe.

2) J. Noeggerath, Die Uebereinstimmung der Muschelschalen und Perlen in ihrem krystallinischen Bau und nach anderen mineralogischen Kennzeichen mit Kalkspat und Arragonit. Wiegmann's Archiv f. Naturgesch., 15 I, 1849, p. 210-224. Auszug aus Comte de Bournon, Traité complet de la chaux carbonatée et de l'arragonite, Vol. III, Londres 1808.

3) Vogel, Analytische Versuche über die roten Korallen. Ann. de Chimie, 89, p. 113.

Schweigger's Journal, 18, 1816, p. 156.

4) J. F. John, Beitrag zur Kenntnis verschiedener fester und flüssiger tierischer Substanzen. Meckel's Archiv f. Physiologie, 4, 1818, p. 432.

5) Chevreul, Ueber verschiedene Knochenarten. Journal für Chemie und Physik von Schweigger, 33, p. 495. Ann. gén., 4, 1821, p. 124.
6) T. Göbel, Zoochemische Untersuchungen. Journ. f. Physik u. Chemie von Schweigger,

39, 1823, p. 440—442.

7) Hessel, Einfluss des organischen Körpers auf den unorganischen. Marburg 1826 (cit. Noeggerath, s. o., p. 210).

8) Witting, Die Korallen rücksichtlich ihrer Bildung und chemischen Bestandteile. Annalen der Pharmacie, 1, 1832, p. 119.

9) L. A. Necker, Ueber die mineralogische Beschaffenheit der Land-, Fluss- und Seemuscheln. Froriep's Notizen, 11, 1839, p. 310.

10) Haidinger, Ueber einige neue Pseudomorphosen. Abhandl. der k. k. böhmischen Ge-

sellschaft der Wissensch., Prag 1841, p. 6—7 (cit. Noeggerath, s. o., p. 210).

11) C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Tiere. Ann. der Chemie

u. Pharmacie, 54, 1845, p. 284-330.

12) M. de Serres u. L. Figuier, Observations sur la pétrification des coquilles dans la méditerranée. Ann. des sciences nat. (3), 7, 1847, p. 35-36.

<sup>\*)</sup> Verhandlungen der Gesellsch. deutscher Naturforscher, 67 I, 1895, p. 112.

Tiergattung bezw. Art	Kohlen- saurer Kalk	Kohlensaure Magnesia	Phosphor- saurer Kalk	Phosphor- saure Magnesia
Korallen, Kalkachse	53—55 %		_	_
Rote Koralle, Kalkachse	81	0/0		_
Verschiedene Korallen (Porites, Madripora, Pocillipora, Millepora, Heliopora u. s. w.)	83,25 92.75 bis	3,50	_	_
zzonopota at c. my	95,84	_	_	_
Rote Koralle, Kalkachse Isis hippuris ,	44,26	2,13 6,36 		- - -
••	53,57		16,00	_
Echinus lividus, Schale	86,81 66	0.84		_
Muscheln, Perlmutter	100	1,3 bis	•	_
Serpula, Gehäuse	_	7,6	_	_
Pinna, Nautilus, Sepia, Schalen .	-	0,40 bis	_	_
Sepia, Schulpe	85 %	-	Spur	
Anodonta, Schale	98	_	0,5	-
Helix, Gehäuse	95,2	_	0,9	_
Cardium, Schale	93,9 bis 99,2	Spur bis	0,1-0,5	_
Helix pomatia, Gehäuse	98,5	-		 0
" Gehäusedeckel	94,24 (88,59 bis	_	5,73	Spur
Ostrea, Schale	98,2			_
Verschiedene Muscheln	82,12 bis 96,55	_	_	_
Helix pomatia, Gehäuse Unio magaritifera, Schale	98,5 93,68	_	0,5	_
Helix pomatia, Gehäuse Deckel	96,07 86,75	0,98 0,96		85 36
Verschiedene Pulmonaten- und	01.54 bis	0.00 his	0.00 bis	
Muschelgehäuse	91,54 bis 98,48	0,02 bis	0,02 bis 0,20	_
Ostrea, Schale	_	_	_	_
Cardium, Schale	97,08	_	_	_
Brachiopodenschalen (Crania, Terebratulina, Waldheimia)	87,8 bis	Spur bis	Spuren bis	
Hamana Danas	96,2	3,4	0,28	
Homarus, Panzer	49,26 62,8	_	3.22 6.0	1,26 1,0
Astacus ,,	68,815	_	14,685	
"	46,73	_	7,09	_
Homarus "	67,76	_	9,25	_
Lepas "	96,1 49,0		0,7 6,7	_
Palinurus "	56,8	-	6,7	_
Astacus		60,56 bis		
Astacus "	10.5	66,57		_
"	48,5	_	6,1	_

Schwefelsaurer Kalk	Eisenoxyd	Kieselsaure Thonerde	Organische Substanzen und Wasser	Autor
_ _ _	1 °/ <sub>0</sub> 4,25	_ 	- - 7,75	Merat-Guillot 1)  Vogel 3)  Witting 8)
   1,38  	  -  -  -  -  -	- - - -	- 32,04 30,43 9,83 - - - - - 1,5	Silliman 15) Forchhammer 16) dto. Frémy 21) dto. Brunner 26) Merat-Guillot 1) Forchhammer 18) dto. John 4) C. Schmidt 11)
	Spur bis 1,4 Spur Spur 0,39	     1,61 1,15 0,35	1,5 1,5 4,29 0,95 6,42	dto.  Serres u. Figuier 12)  Joy 18)  W. Wicke 19)  Schlossberger 22)  dto.  Gobley 26)  Voit 27)  B. Wicke 28)  dto.
0,9-2,4 		0,1—0,3 0,4—2,0 — — — — — — — — — — —	0,42-5,66 0,90-1,00 2,92 2,0-4,3 44,76 28,6 16,500 46,73 22,99 3,2 44,3 36,5	Döring 30)  Chatin u. Müntz 49)  Kelly 55)  Kunckell 52)  Chevreul 5) dto.  Göbel 9)  C. Schmidt 11) Aus Analysen dto.  C. Schmidt 11) Frémy 21) dto.
_	_	_	33,33—39,44 45,4	Weiske 34) Kelly 85)

- 13) F. Baldessini, Mem. della reale Accad. di Torino (6), 1848, p. 263-281 (citiert nach Döhring).
- 14) Bischoff, Lehrbuch der chemischen Geologie, 2, p. 1189 (cit. Schlossberger, Chemie der Gewebe, p. 199).
- 15) Silliman, in Dana's Werke über die Zoophyten. Auszug: American Journal for Science (2), 1, p. 189-199 (cit. Schlossberger, Chemie der Gewebe, p. 180).
- 16) G. Forchhammer, Beiträge zur Bildungsgeschichte des Dolomits. Erdmann's Journal, 49, 1850, p. 52.
- 17) P. Fischer, Note sur l'érosion du test chez les coquilles fluviatiles univalves. Bordeaux 1852 (citiert nach Moynier de Villepoix, Journ. de l'anat. et de physiol., 28, p. 628).
- 18) C. A. Joy. Analyse des Narwall-Zahnes und des Gehäuses von Helix pomatia. Ann. der Chemie u. Pharm., 82, 1852, p. 365-367.
- 19) W. Weiske, Analyse des Gehäusedeckels der Helix pomatia. Ann. der Chemie und Pharm., 87, 1853, p. 224—225. 20) Brunner, Cit. O. Schmidt's Zoologie, 1854, p. 66.
- 21) E. Fremy, Recherches chimiques sur les os. Ann. de Chimie et de Phys. (3), 43, 1855, p. 94-98.
- 22) J. E. Schlossberger, Chemie der Gewebe, I, 1856, p. 173-222.
- 23) F. Leydolt, Ueber die Struktur und Zusammensetzung der Krystalle des prismatischen Kalkhaloïdes, nebst einem Anhange über die Struktur der kalkigen Teile einiger wirbelloser Tiere. Sitzungsber. der Wiener Akad., 19, 1856, p. 29-32.
- 24) C. Semper, Beiträge zur Anatomie und Physiologie der Pulmonaten. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 8, 1857, p. 341-350.
- 25) Gobley, Recherches chimiques sur le limaçon de vigne. Journ. de Pharm. (3), 33. 1858, p. 167.
- 26) G. Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Abh. der k. Akad. der Wissensch. in Berlin, 1858, p. 63-111.
- 27) C. Voit, Anhaltspunkte für die Physiologie der Perlmuschel. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie, 10, 1860, p. 485.
- 28) Bronn, Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Bd. 3, 1861, p. 410, 419, 915, 1187.
- 29) B. Wicke, Chemisch-physiolog. Notizen. Ann. d. Chemie u. Pharm., 125, 1863, p. 99. 30) Döring, Bemerkungen über die Bedeutung und Untersuchungen über die chemische Zu-
- sammensetzung der Pulmonatenschale. Dissert. Göttingen, 1871. 31) P. Harting, Recherches de Morphologie synthétique sur la production arteficielle de quelques formations calcaires organiques, 1872 (cit. nach Biedermann).
- 32) Clessin, Ueber den Einfluss kalkarmen Bodens auf die Gehäuseschnecken. Korrespon-
- denzblatt d. zool.-mineral. Vereins in Regensburg, 26. Jahrg., 1872, p. 50-58.
  33) A. Hilger, Mineralbestandteile der Echinodermen und Tunicaten. Pflüger's Archiv f. Physiol., 10, 1875, p. 212-214.
- 34) H. Weiske, Ueber die Zusammensctzung der Geweihe und des Krebspanzers. Landwirtschaftliche Versuchsstationen, 20, 1877, p. 44-46.
- 35) Barfurth, Der Kalk in der Leber der Helicinen und seine biologische Bedeutung. Zool. Anzeiger, 1881, No. 73.
- 36) Frenzel, Ueber die sog. Kalkzellen der Gastropoden. Biol. Centralbl., 5, 1883.
- 37) Barfurth, Ueber den Bau und die Thätigkeit der Gastropodenleber. Archiv f. mikr. Anatomie, 5, 1883, p. 22.
- 38) Der phosphorsaure Kalk der Gastropodenleber. Biol. Centralbl., 5, 1883.
- 39) Krukenberg, Vergleichend-physiologische Vorträge, 1886, p. 243-253.
- 40) K. v. Ebner, Ueber den feineren Bau der Skelettteile der Kalkschwämme, nebst Bemerkungen über Kalkskelette überhaupt. Sitzungsber. d. Wiener Akad., 95, I. Abt., März 1887 (citiert nach Biedermann).
  41) R. Irvine u. G. S. Woodhead, On the secretion of lime by animals. Proc. roy. Soc.
- Edinburgh, 15, 1888, p. 308-316.
- 42) u. G. Young, On the solubility of carbonate of lime under different forms in sea
- water. Ibid., 15, 1888, p. 316—320.
  43) u. G. S. Woodhead, Secretion of Carbonate of lime by animals. Ibid., 16, 1889, p. 324-354.
- 44) J. Murray u. R. Irvine, On coral reefs and other carbonate of lime formations in
- modern seas. Ibid., 17, 1889, p. 79-109 (vergl. auch Revue scientif., 46, 1890). 45) J. Thoulet, De la solubilité de quelques substances dans l'eau de mer. Compt. rend.,
- 110, 1890, p. 652-654. 46) Moynier de Villepoix, Sur la réfection du test chez l'Anodonte. Compt. rend., 111, 1890, p. 203-206.

- 47) Moynier de Villepoix, Note sur l'accroissement de la coquille de l'Hélix aspersa. Compt. rend., 113, 1891, p. 317-319.
- 48) Recherches sur la formation et l'accroissement de la coquille des Mollusques. Journ. de l'Anat. et de la Physiol., 28, 1892, p. 627-668. Vergl. auch: Mém. de la Soc. de Biol. (5), 4, p. 35-42 und Bull. de la Soc. zool. de France, 17, 1892, p. 30-31.
- 49) A. Chatin u. A. Müntz, Analyse des coquilles des huîtres. Compt. rend., 120, 1895, p. 531-534.
- 50) Clessin, Ueber den Einfluss der Umgebung auf die Gehäuse der Mollusken. Jahresh. des Vereins für vaterl. Naturkunde, Württemberg, 53, p. 68—86, 1897.
- 51) Giard, Sur la calcification hibernale. Compt. rend. Soc. Biol. (10), 5, 1898, p. 1013 **—1015**.
- 52) F. Kunckell, Ueber die chemische Zusammensetzung der Schalen. Journal für prakt. Chemie, 59, 1899, p. 101-104.
- 53) G. Steinmann, Ueber die Bildungsweise des dunklen Pigmentes bei den Mollusken, nebst Bemerkungen über die Entstehung von Kalkkarbonat. Ber. der naturhistor.
- Gesellschaft zu Freiburg i. Br., 11, 1899—1901.
  54) W. Stempel, Ueber die Bildungsweise und das Wachstum der Muschel und der Schneckenschale. Eine kritische Erörterung der bisherigen Forschungsergebnisse. Biol. Centralbl., 20, 1900, p. 595-606, 637-644, 665-680, 698-703, 731 -741.
- 55) A. Kelly, Beiträge zur mineralogischen Kenntnis der Kalkausscheidungen im Tierreiche.
- Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch., 35 (N. F. 28), 1901, p. 429-489.
  56) W. Biedermann, Ueber den Zustand des Kalkes im Crustaceenpanzer. Biol. Centralbl.,
- 21, 1901, p. 343-352. 57) Untersuchungen über Bau und Entstehung der Molluskenschale. Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch., 36 (cit. Physiol. Centralbl., 16, 1902, p. 6).
- 58) Ueber die Bedeutung von Krystallisationsprozessen bei der Bildung der Skelette wirbelloser Tiere, namentlich der Molluskenschalen. Zeitschr. f. allgem. Physiol., Bd. 1, Heft 2, 1902, p. 154-208.

## IV. Die Aschenbestandteile.

1. Das Eisen. Bekanntlich spielt das Eisen im Organismus der Wirbeltiere eine wichtige Rolle, insofern es am Aufbau des roten Blutfarbstoffs beteiligt ist und so zu den Vorgängen des respiratorischen Gaswechsels in unmittelbare Beziehung tritt. Jedoch auch die anderen Organe und Gewebe enthalten mehr oder weniger erhebliche Eisenmengen, (- und zwar wohl der Hauptmenge nach an Eiweissstoffe und vielleicht auch an andere organische Substanzen gebunden —), über deren physiologische Bedeutung noch wenig Positives bekannt ist.

Auch in den Geweben niederer Tiere bildet das Eisen einen konstant auftretenden Aschenbestandteil. Abgesehen davon, dass wir das Hämoglobin und andere eisenhaltige Farbstoffe als weit verbreitete Bestandteile der Hämolymphe kennen gelernt haben, wird man wohl schwerlich irgend ein Organ auf seine Aschenbestandteile untersuchen können, ohne wenigstens Spuren von Eisen anzutreffen. Qantität findet man allerdings die weitgehendsten Verschiedenheiten.

Man verfügt über eine Anzahl mikrochemischer Methoden, um das Mikroin tierischen Geweben vorhandene Eisen zur Anschauung zu bringen. Chemischer Nachweis Am bequemsten ist wohl die Berlinerblaureaktion. Wie bekannt, geben Ferrisalze mit Ferrocyankalium (K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>) bei Gegenwart von Salzsäure das prächtige Berlinerblau. Vielfach verwendet man auch

Schwefelammonium, das die Gegenwart von Eisen durch die schwarze Färbung des Schwefeleisens verrät. (Bezüglich der Methode sei auf die ausführlichen Angaben von Macallum 12) verwiesen.) Selbstverständlich entzieht sich das Eisen in vielen organischen Bindungsformen dem Nachweise durch diese Reagentien, und tritt erst zutage, nachdem man diese Komplexe durch mehr oder minder eingreifende chemische Prozeduren gesprengt hat. So berichtet z. B. Carazzi 13), dass sich das Eisen in den reifen Geschlechtsprodukten der Austern, im Gegensatze zu den unreifen, durch Ferrocyankalium oder Schwefelammonium erst nach vorausgegangener energischer Oxydation mit Osmiumsäure nachweisen lasse.

Die Verteilung des Eisens in den Geweben niederer Tiere wurde von R. Schneider 5, 6, 7, 8, 17) zum Gegenstande einer Reihe um-

fassender mikrochemischer Untersuchungen gemacht.

Er gelangte zu der Auffassung, dass Nerven- und Muskeleiemente nur wenig Neigung zur Eisenaufnahme besitzen. Die ausgedehntesten Eisenablagerungen finden sich im Bereiche der Bindesubstanzen verschiedenster Art.

Beziehung

Von besonderer physiologischer Bedeutung ist die Frage, ob das des Eisen zu Eisen in den Geweben niederer Tiere vielleicht in einer ähnlichen Berespirato- ziehung zu den respiratorischen Vorgängen stehe, wie das Eisen Vorgangen in dem Blute der Wirbeltiere. "Das Eisen", sagte Schneider 14) "findet sich mit verhältnismässig geringen Ausnahmen oft in bedeutenden Mengen in den Kiemen der Tunicaten, Mollusken und Crustaceen, den Wasserlungen der Holothurien oder bei solchen Tieren, die selbständiger Atmungsorgane entbehren, in Körperteilen, welche den allgemeinen Gasaustausch vermitteln helfen, wie in der Haut oder den Tentakeln gewisser Würmer und Anthozoen, den Ambulacris vieler Echinodermen und in der Sarcode der Schwämme."

Schneider<sup>8</sup>) bemerkt bei einer früheren Gelegenheit, die Annahme, das Eisen spiele in den Geweben die Rolle eines Sauerstoffüberträgers, würde an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, den Nachweis zu führen, dass dieses Metall in den frischen, unveränderten Geweben gleichzeitig in der Oxyd- und der Oxydulform vorhanden sei; dieser Nachweis stosse aber auf erhebliche Schwierigkeiten.

Aber abgesehen davon, wird man gut daran thun, sich zu vergegenwärtigen, dass die respiratorische Bedeutung des Eisens in den Geweben solange eine unbewiesene Hypothese bleibt, als es nicht gelungen ist, organische Eisenverbindungen zu isolieren, die thatsächlich, nach Art des Hämoglobins, Sauerstoff locker zu binden vermögen.

Lokalisation Geweben

Einstweilen mag es genügen, einige jener Gewebsformen namhaft zu machen, in denen sich auf mikrochemischem Wege erhebliche Eisenanhäufungen kenntlich machen lassen.

So bieten z. B. Querschnitte durch Hirudineen, nach der Berlinerblaumethode präpariert, ein schönes Bild, indem die in 3 Richtungen sich kreuzenden Muskelbündel durch eisenreiche Bindegewebszüge voneinander geschieden werden. Aehnliches gilt für Lumbricus, Lumbriculus und Tubifex. Auch die Cuticula von Oligochäten ist eisenreich.

Bei den Mollusken entbehren z. B. die Sekretionszellen der Leber mikrochemisch nachweisbarer Eisenmengen. Das Eisen findet sich hier im Bindegewebe, das die Leber, die Kiemen, die Fussmuskulatur,

den Mantel u. s. w. durchsetzt und die Eingeweide umhüllt. Bei den Süsswassermuscheln finden sich auffallend grosse Eisenmengen im Schalensaume, einem zähen, sehr kalkarmen Cuticulargebilde, das einen elastischen Verschluss der beiden Schalenklappen vermittelt. "Es wird hier also", wie Schneider") mit einiger Uebertreibung sagt, "ein Eisenschloss vor das Kalkgehäuse gelegt". Auch die Byssusfäden der Muscheln sind eisenreich.

Bei den Crustaceen finden sich grössere Eisenmengen in den Eihüllen der Daphniden und Cyklopen, in der Kittsubstanz, die bei Astacus dazu dient, die Eier an die Afterfüsse zu kitten, in der chitinösen Cuticula, im Leber-Darm-Bindegewebe u. s. w. u. s. w.

Wenn Schneider 7) sagt, die Resorption des Eisens erfolge im allgemeinen im Verdauungstrakte, die Accumulation im Bindegewebe der Leber, des Darmes, in den Blutzellen, den Eiern etc., die Sekretion endlich durch die Cuticula, so ist das eine Schematisierung, die für manche Fälle zutreffen mag.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die mikrochemische Untersuchung darauf hindeutet, dass der Zellkern im allgemeinen eisenreicher ist, als das Protoplasma [Macallum 12), Schneider 17)].

II. Das Kupfer. Unter den Schwermetallen ist es ausser dem Kupfer Eisen insbesondere das Kupfer, dessen Vorkommen unter den Aschenbestandteilen niederer Tiere frühzeitig die Aufmerksamkeit der Natur-forscher erregt hat. Dieser Befund gewann an Interesse, seitdem man einen bei Mollusken und Arthropoden verbreitet vorkommenden respiratorischen Farbstoff, das Hämocyanin, kennen gelernt hatte, an dessen Aufbau kein Eisen, sondern Kupfer beteiligt ist.

Ein wohl unverdientes Interesse wurde dem Kupfergehalte der Austern zuteil, seitdem Bizio 1) behauptet hatte, dass die grüne Färbung der "Huîtres de Marennes" von Kupfer herrühre. Die Frage der Grünfärbung der Austern wurde bereits in einem früheren Abschnitte zur Genüge erörtert. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass Herdman 14) gezeigt hat, jene Grünfärbung stehe mit der Anwesenheit von Kupfer in keiner Beziehung. Dagegen beschrieb er in Gemeinschaft mit Boyce 14) eine Anomalie bei Austern, bei der eine Ueberschwemmung des Kreislaufes mit auffallend kupferreichen Leukocyten bemerkbar wird. Dieser Befund wurde auf eine Stoffwechselstörung bezogen, bei der die normalerweise im Hämocyanin gebundenen Kupfermengen sich angeblich in Blutzellen anhäufen. Dass Austern vielfach durch Einlegen in Kupferlösungen zum Zwecke betrügerischer Manipulationen grün gefärbt wurden, um sie auf dem Markte als "Huîtres de Marennes" passieren zu lassen, hat begreiflicherweise in die Frage der "grünen Austern" einige Verwirrung gebracht [vergl. auch Löwe 10], Kohn 15].

Nachdem bereits Giunti ) eine Reihe von Kupferbestimmungen an niederen Tieren vorgenommen hatte, unterzog sich in jüngster Zeit Raphael Dubois 18) der Mühe, auf elektrolytischem Wege den Kupfergehalt von Repräsentanten verschiedener Tierklassen festzustellen. Dubois fand folgende Werte, die sich auf den Kupfergehalt der ganzen Tiere heziehen:

			K	Cup	fer	in	Milligran	m pro	)
				100	) g	des	frischen '	Tieres	
Cölenterater	n: Anthea cer	eus			. `		2,35		
Würmer: E	Iirudo officina	alis					Spur		
Echinoderm	en: Echinus	esculer	ıtu	18			,,		
,,	Stichopus	regal	is				2,83		
,,	Asterias 1	rubens					2,45		
	Palämon seri	ratus					2,50		
,,	Clibanorius l	barbatı	18				6,00		
,,	Astacus fluvi	iatilis					3,07		
Mollusken:	Ostrea edulis	, weise	3				9,65		
,,	,, ,,	grün					13,79		
"	Haliotis stria						4,00		
"	Mytilus eduli	s.					3,24		
"	Unio margare						Spur		
	Pecten jacobä						4,71		
",	Helix pomati						6,11		
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			-	-	-				

Bekanntlich spielt bei Wirbeltieren die Leber, abgesehen von ihrem hohen Gehalte an organisch gebundenem Eisen, im Stoffwechsel des Eisens insofern eine wichtige Rolle, als die von ihr produzierten Gallenfarbstoffe sicherlich in naher Beziehung zum Hämoglobin stehen. Es war daher von Interesse festzustellen, ob die Leber bei solchen Tieren, bei denen das eisenhaltige Hämoglobin durch das kupferhaltige Hämocyanin vertreten wird, durch einen besonders hohen Kupfergehalt ausgezeichnet ist. Die Untersuchungen von Henze 32) haben nun ergeben, dass dies in der That der Fall ist; Henze fand in den Lebern verschiedener Cephalopoden 0,19-0,76% Kupfer (auf das Trockengewicht bezogen). Indem er die Lebern mit verdünnter Kochsalzlösung extrahierte, die Auszüge auskoagulierte, die dunkelgrün gefärbten Filtrate, nach Beseitigung durch Essigsäure fällbarer Substanzen, einengte und mit Alkohol fällte, erhielt er dunkelgefärbte Pigmentniederschläge mit einem Kupfergehalt von 1,29-7,77%.

Kieselsäure

III. Die Kieselsäure. Da sich im Ocean ungeheuere Mengen von Organismen finden, die Kieselsäure gebrauchen, um ihre Gehäuse und Skelette aufzubauen, ist die Rolle, die den kieselsäurehaltigen Organismen zufällt, eine keineswegs unbedeutende.

Die kieselsäurehaltigen Organismen gehören zum Teil dem Meeresgrunde an (Spongien aus den Gruppen der Tetractinelliden, Hexactinelliden, Monaxoniden), zum Teil jedoch dem Plankton (Diatomeen und Radiolarien). In den Tiefenablagerungen des Atlantischen Oceans machen Radiolarien, Diatomeen und Spongienspicula etwa  $1^1/2$  % aus, im Stillen Ocean etwa 6 %, im südlichen Polarmeer etwa 16 %; doch giebt es im Stillen und Indischen Ocean ausgedehnte Gebiete, wo die Menge bis auf 60 % ansteigt.

Die Menge der im Scewasser gelösten Kieselsäure ist sehr gering: etwa 1 Teil Kieselsäure auf 200 000 bis 500 000 Teile Seewasser. Es ist schwer, sich vorzustellen, wie diese Menge ausreichen solle, um der ungeheueren Zahl der Diatomeen und Radiolarien ihre Schalen und Skelette zu liefern.

Murray und Irvine 30) sind nun der Ansicht, dass marine Pflanzen und Tiere imstande sind, das im Wasser suspendierte, ungelöste Aluminiumsilikat (Thon), das sich in jedem Seewasser in nicht unbeträchtlicher Menge findet, der Assimilation zuzuführen. Versuche, die

mit Diatomeen und sorgfältig ausgewaschenem, in reinem Wasser suspendiertem Thon ausgeführt wurden, deuten darauf hin, dass hier die Hauptquelle für die Kieselsäure mariner Organismen zu suchen sei.

Kieselschwämme leben auf dem Meeresgrunde in einem Medium. wo Zersetzungsprozesse organischer Materien in weitem Umfange vor sich gehen. Vielleicht, meinen Murray und Irvine, entstehen dabei Alkalisulfide infolge der Reduktion von Alkalisulfaten. Diese Sulfide könnten dann das Aluminiumsilikat zersetzen, die Kieselsäure in lösliche Form überführen und so zur Resorption für die Schwämme geeignet machen. Es wäre nun auch denkbar, dass die nahe der Meeresoberfläche flottierenden pelagischen Organismen in ähnlicher Weise zu ihrer Kieselsäure gelangen, indem die organischen in Zersetzung befindlichen Materien, die in der Umgebung der suspendierten Thonteilchen flottieren, die Lösung der Kieselsäure bewirken könnten. Man könne so immerhin begreifen, wie eine Radiolarie zu ihrer Kieselsäure kommt, während es schwer verständlich wäre, einzusehen, wie sie es anstellen sollte, die Kieselsäure an sich zu ziehen, welche in einer Wassermenge enthalten ist, die dem 250 000 - 300 000 fachen ihres Eigengewichtes entspricht [Murray und Irvine 30)].

Ohne die Möglichkeit einer auf diesem Wege vor sich gehenden Aufschliessung des Aluminiumsilikates durch die aus Zersetzungsvorgängen herstammenden kleinen Alkalimengen vom chemischen Stand-punkte des weiteren diskutieren zu wollen, glaubt der Verfasser doch der Meinung Ausdruck geben zu sollen, dass hier eine andere Möglichkeit in erster Linie in Betracht zu ziehen wäre. Dürfte es nicht plausibler erscheinen, dass Kieselschwämme und Radiolarien die im Wasser suspendierten Teilchen nach Art anderer korpuskulärer Elemente in sich aufnehmen, um sodann in ihrem Innern die lösende Wirkung der Zellsäfte auf sie einwirken zu lassen? Der leider allzu früh verstorbene Drechsel\*) hat durch seine allerdings unvollendet gebliebenen Untersuchungen gezeigt, dass sich die Kieselsäure in den Federn der Vögel in Form organischer esterartiger Verbindungen findet. In welcher Form die Kieselsäure im intermediären Stoffwechsel der Protozoen und Spongien auftritt, ist unbekannt; doch wird man schwerlich mit der Vermutung fehlgehen, dass es auch hier zur Bildung organischer Zwischenprodukte kommt, bevor die Kieselsäure als Skelett abgelagert und so dem Stoffwechsel entzogen wird.

Vielleicht könnte die Auffindung derartiger Zwischenprodukte einen Anhaltspunkt dafür bieten, in welcher Form die Kieselsäure von niederen

Organismen assimiliert wird.

IV. Aschenanalysen. Zum Schlusse mögen hier einige Aschenanalysen Platz finden, die geeignet sind, eine ungefähre Vorstellung von der quantitativen Relation der anorganischen Baumaterialen des Tierkörpers zu geben.

1. Asche der Lederhaut von Holothurien [Hilger 13)]:

Natriumsulfat 4,47 %/, Natriumchlorid 0,83 Calciumsulfat 1,04

<sup>\*)</sup> E. Drechsel, Vorläufige Mitteilung über einen natürlich vorkommenden Kieselsäureester. Centralblatt f. Physiologie 11, p. 361—363.

Calciumkarbonat

	Catciuman bonav	10,00 /6
	Calciumphosphat	0.96
	Magnesiumkarbonat	12,10
	Eisenkarbonat	
	Kieselsäure	0,57
2. Asche der	Leibessubstanz von Limax	(ohne Gehäuse) [Braconnot 19)]:
	Kaliumchlorid + Natriumch	hlorid 0,18°/ <sub>0</sub>
	Kaliumkarbonat	
	Kaliumsulfat	0,11
	Calciumkarbonat	
	Calciumphosphat	
	Magnesia	0.23
	Eisenphosphat	
	Manganoxyd	0.01
	Silicium	0,01

78 96 9/

3. Asche von

. ASCHE VUII			
	Maikäfern [Farsky <sup>26</sup> )]	4. Canthariden [ <i>Kübly</i> <sup>20</sup> )]	5. Seiden- raupen [Lenz 21)]
Kali	10,74 %	14,97 %	10.26.01
Natron	3,39	2,84	} 49,36 %
Kalk	13,41	19,05	5,92
Magnesia	11,33	9,67	8,48
Eisenoxyd	6,48	<u> </u>	0,71
Phosporsäure	e 42,09	35,07	28,71
Kohlensäure	<u>-</u>	0,26	<u> </u>
Kieselsäure	11,12	14,90	0,57
Chlor	0,38		Spur
Schwefelsäur	e 11,12	1,00	6,22

Von der Verteilung des Wassers, der anorganischen und organischen Bestandteile im Körper wirbelloser Tiere möge endlich nachstehende Tabelle eine Vorstellung gewähren:

### 100 Teile des Tieres enthalten:

	Wasser	or- ganische Substanzen	anor- ganische Substanze	Autor*) n
Chondrosia reniformis	84,000 °/ <sub>0</sub>	11,332 %	4,668 %	Krukenberg 2)
Suberites domuncula	78,60	11,79	9,61	,1
Rhizostoma Cuvieri	95,392	1,608	3,00	, ,1
Anthea cereus	87,555	10,684	1,597	"
Actinia mesembryanthemum	83,194	15,55	1,755	<b>))</b>
Sagartia troglodytes	76,84	20,88	2,28	**
Cerianthus membranaceus	87,707	11,583	1,71	19
Aurelia aurita	_	2,06-	-2,10	Ladenburg 3)

<sup>\*) 1.</sup> Bezold, Zeitschr. f. wiss. Zool., 8, 1857, p. 517—524. — 2. Krubenberg. Vergl. Studien, 1. Reihe, 2. Abt., 1880, p. 78. — 3. Möbius, Zool. Anzeiger, 1882,

	Wasser s	or- ganische ubstanzen	anor- ganische Substanzen	Autor*)
Cestus veneris		0,24		Vernon 6)
Carmarina	_	0,38		,
Salpa	_	0,26	_	"
Lumbricus complanatus	87,82	9,74	2,44	Krukenberg 2)
Arion empiricorum	86,839	10,087	3,074	Besold 1)
Limax maximus	82,066	16,409	1,525	,,
Helix pomatia	84,31—88,59	<u>-</u>	<u></u>	E. Voit und Wein- land <sup>5</sup> )
Mytilus edulis	82,25			Drost 4)
Cardium	92,00	_		Ballaud 1)
Ostrea	80,50			,,
Mytilus	82,20			,,
Pecten jacobāus	78,00			,,
Helix pomatia	80,50	_	_	,,
Astacus fluviatilis	77,112	16,827	9,061	Bezold 1)
91 19		13.9	17,0	Vernon 8)
n 13	82,30	_ ′	_	Bezold 1)
Crevetten	78,80			,,
Oniscus murarius	68,147	21,234	10,619	" "

#### Litteratur.

- 1) Bizio, Ricerche sopra il colorimento delle branchie delle Ostriche (Ostrea edulis) derivante de rame, ch'esse contengono. Atti del R. Istituto Veneto, 4, 1845, p. 41-46.
- 2) M. Giunti, Ricerche sulla diffusione del rame nel regno animale. Gazzetta chimica Ital., 9, 1879, p. 546—555.
  3) T. H. Norton, Diffusion of copper in the animal kingdom. Nature, 21, 1880, p. 305.
- 4) L. Frédéricq, Diffusion of copper in the animal kingdom. Ibid, 21, 1880, p. 370. 5) R. Schneider, Ueber Eisenresorption in tierischen Organen und Geweben. Abhandl.
- der k. Akad. Berlin, 1888. 6) - Das Eisen im Körper meerbewohnender Tiere. Naturwissenschaftl. Rundschau, 4,
- Braunschweig 1889, p. 545-547.
- Verbreitung und Bedeutung des Eisens im animal. Organismus. Humboldt, 8, 1889,
   p. 337-345. Verhandl. der physiol. Gesellsch. in Berlin, 1889, 18. Oktober.
   Archiv f. Anat. u. Physiol., 1890, p. 173-176. 8) - Verbreitung und Bedeutung des Eisens im animal. Körper. 64. Verh. der Gesell-
- schaft deutscher Naturforscher und Aerzte, Halle 1891, p. 111-116. 9) Faggioli, Pharmakologische Studien über Eisen und verwandte Metalle. Arch. per le
- Scienze med., 15, No. 20 (cit. Jahresber. f. Tierchemie, 22, 1892, p. 367).

  10) W. F. Löwe, Ueber das Vorkommen von Kupfer in Austern. The Analyst, 22, 1896, p. 86—87. Chem. Centralbl., 1897, I, p. 1033. Vergl. auch Nature, 55, 1897,
- p. 366 u. 415.
- 11) A. R. Cushny, The distribution of iron in the Invertebrates. Science, N. S. 3, 1896, p. 110, 24. Januar (cit. Zool. Record, 1900).
- 12) Macallum, On the distribution of assimilated iron compounds, other than Haemoglobin and Haematin in animal and vegetable cells. Quart. Journ. Microsc. Science, 38, 1896, p. 175 ff.
- 13) Caraszi, Ricerche sull' assorbimento di ferro nell' Ostrea edulis. Internat. Monatsschr. f. Anatomie u. Hist., 14, p. 117-147. Vorl. Mitteilung: Monitore z. ital., 8, p. 117-119 (cit. Zool. Jahresber., 1897, Moll., 26-27.)
- 14) R. Boyce u. W. A. Herdmann, Proc. roy. Soc. London, 62, 1897, p. 30-38.
- 15) C. A. Kohn, The presence of iron and copper in green and white Oysters. Rep. 66, Meet. Brit. Assoc. Adv. Science, 1897, p. 986.

p. 586. — 4. Drost, Schriften des naturw. Vereins f. Schleswig-Holstein, 6, 1886, p. 21—24. — 5. E. Voit und Weinland, Sitzungsber. der Gesellsch. f. Morphol. u. Physiol., München, 7, 1891, p. 152—164. — 6. Vernon, Journ. of Physiol., 19, 1895, p. 48—50 — 7. Ballaud, Compt. rend., 126, 1898, p. 1728—1731. — 8. Vernon, Journ. of Physiol., 24, p. 278.

- 16) W. A. Herdmann, Oysters and Copper. Nature, 55, 1897, p. 293.
- 17) R. Schneider, Die neuesten Beobachtungen über natürliche Eisenresorption in tierischen Zellkernen und einige charakteristische Fälle der Eisenverwertung im Körper der Gephyreen. Mitteil. Zool. Stat. Neapel, 12, 1897, p. 208-216.
- 18) R. Dubois, Sur le cuivre normal dans la série animale. Compt. rend. Soc. Biol., 52, 1900, p. 392, 28. Juli (cit. Jahresber. f. Tierchemie, 1901).
- 19) H. Braconnot, Analyse des Limaces. Ann. de Chimie et Phys. (2), 6, 1896, p. 313. 20) Kübly, Ueber die Aschenbestandteile der Canthariden. Zeitschrift für Chemie, 1866, p. 447. Pharmac. Zeitschr. f. Russland. 4, p. 473.
- 21) L. Lens, Allgemeine Land- und forstwirtschaftliche Zeitung, 1867, p. 125 (cit. Jahresbericht für Agrikulturchemie, 10, 1867, p. 290).
- 22) C. Heinemann (Vera-Cruz), Aschenanalyse mexikanischer Cucujos. Pflüger's Archiv f. Physiol., 7, 1873, p. 365-366.
- 23) A. Hilger, Mineralbestandteile der Echinodermen und Tunicaten. Ibid., 10, 1875, p. 212-214.
- 24) C. Weigelt, Ueber die Zusammensetzung der Weinbergschnecke. Zeitschr. f. Wein-Obst- u. Gartenbau; Beilage zur Landw. Zeitschr. f. Elsass-Lothringen, 3, 1877, p. 61-62 (cit. Biedermann's Centralbl. f. Agrikulturchemie, 7, 1878, p. 385).
- 25) Quajat, Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 9, 1880, p. 20 (cit. O. Kellner, Landwirtschaftl. Versuchsstationen, 30, p. 86).
- 26) F. Farsky, Zusammensetzung der Maikäferasche. Listy chem., 5, p. 358-359 (duet
- Chem. Centralbl., 1881, p. 651).

  27) Atwater, Contributions to the knowledge of the chemical composition and nutritions values of American food-fishes and invertebrates. (Unit. States Comm. fisheries Report, 11, 1883, p. 432-494 (cit. Zool. Jahresber. f. 1886, Mollusca 18).
- 28) Beauregard, Recherches sur les Insectes vésicants. Journ. Anat. Physiol., 21, 1885, p. 484.
- 29) R. Schütze, Ueber Tiercellulose. Mitteil. a. dem pharmac. Institut Erlangen, Heft 2, 1889, p. 281.
- 30) J. Murray u. R. Irvine, On Silica and the silicous remains of organisms in modern seas. Proc. roy. Soc. Edinburgh, 18, 1891, p. 229-250.
- 31) K. Brandt, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Planktons. Wissenschaftl. Meeresuntersuchungen, herausgeg. von der Kommission zur wissenschaftlichen Untersuchung der Meere. Abt. Kiel (2), 3, 1898, p. 43-90.
- 32) M. Henze, Ueber den Kupfergehalt der Cephalopodenleber. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 33, 1901, p. 417-425.

#### XI. ABSCHNITT.

## Die Produkte der Sexualdrüsen.

### I. Das Sperma.

1. Die männlichen Sexualprodukte wirbelloser Tiere scheinen bisher erst in einem einzigen Falle eingehender chemisch studiert worden zu sein und zwar geschah dies durch Mathews 10), der unter Kossel's Leitung die Spermatozoën der Seeigelgattung Arbacia einer genauen

Untersuchung unterzog.

Die umfangreichen, den 5 Sectoren entsprechend radiär angeordneten Gewinnung männlichen Sexualdrüsen von Arbacia reifen bei dieser im Golfe von spermato-Neapel sehr häufig vorkommenden Seeigelart in den Monaten März und söch von April und erreichen dann ein Gewicht von etwa 20 Gramm; sie bestehen in diesem Zustande fast ausschliesslich aus Spermatozoën. Mathews sammelte 1/2 Kilo der Drüsen, die zunächst in Alkohol aufbewahrt wurden. Die Abtrennung der Spermatozoën von der Hodenwand erfolgte in der Weise, dass energisch geschüttelt und dann durch Gaze koliert wurde, wobei die Samenfäden die Maschen passierten und sodann auf einem Filter gesammelt werden konnten. Etwa 95% der Masse der Sexualorgane entfallen auf Spermatozoën und nur 5% auf die Hodenwand. Es wurde festgestellt, dass diese letztere kein leimgebendes Gewebe enthält.

Die abgetrennten Samenfäden wurden mit Alkohol und Aether erschöpft. Die Analyse des Extraktes zeigte, dass derselbe 16,5 % Lecithin, 7 % Cholesterin und 76,5 % Fette und Seifen enthält.

2. Es ergab sich nunmehr die weitere Frage, welches denn die chemische Beschaffenheit der in Alkohol und Aether unlöslichen Hamptmasse der Samenfäden von Arbacia sei.

Aus den umfassenden Untersuchungen von Miescher und Kossel geht hervor, dass die reifen Spermatozoën des Rheinlachses und vieler anderer Fische ihrer Hauptmasse nach aus einer Verbindung von Nukleinsäure mit Protamin bestehen.

Unter Nukleinsäuren versteht man phosphorhaltige Verbindungen Nukleinvon saurem Charakter, die, wie insbesondere Kossel und seine Schüler gezeigt haben, bei der Spaltung grössere Mengen von Nukleinbasen (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin) und daneben Phosphorsäure, Kohlehydrate, sowie gewisse eigenartige Produkte (Thymin, Cytosin) liefern. Die elementare Zusammensetzung der Nukleinsäure aus der

Lachsmilch ist nach Schmiedeberg\*) durch die Formel C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>N<sub>14</sub>O<sub>17</sub>.

2 P.O. gegeben.

Protamine

Die von Micscher in den Spermatozoen des Lachses entdeckten Protamine wurden von Kossel\*\*) und seinen Schülern auch aus den männlichen Sexualdrüsen anderer Fische (Stöhr, Hering, Makrele) dargestellt und genau studiert. Die Protamine sind Substanzen von ausgesprochen basischem Charakter, die hinsichtlich gewisser Eigenschaften (Biuretreaktion, Fällbarkeit durch Alkaloidreagentien, Aussalzbarkeit) mit den Eiweisskörpern übereinstimmen. Die Protamine sind schwefelfrei, nicht koagulabel, geben keine Millon'sche Reaktion und sind befähigt, sich mit gewissen Eiweisskörpern zu histonartigen Verbindungen zu vereinigen. Bei der Spaltung mit Säuren entstehen in erster Linie basische Produkte (Arginin, Histidin, Lysin). Die Zusammensetzung der Protamine weicht von derjenigen der Eiweisskörper weit ab: (Salmin C<sub>30</sub>H<sub>57</sub>N<sub>17</sub>O<sub>6</sub>, Sturin aus den Hoden des Stöhrs C<sub>36</sub>H<sub>69</sub>N<sub>19</sub>O<sub>7</sub> Clupein aus Heringssperma C<sub>30</sub>H<sub>57</sub>N<sub>17</sub>O<sub>6</sub>, Seombrin aus dem Sperma der Makrele  $C_{80}H_{60}N_{16}O_6$ ).

1. Bang+) fand in dem unreifen Sperma der Makrele reichliche Mengen einer Substanz ("Scombron"), die einer von Miescher aus unreifem Lachssperma gewonnenen "Albuminose" sehr ähnlich ist und sich durch ihre Zusammensetzung (C 49,86 %, H 7,23 %, N 19,79 %, S 0,79) und ihre Eigenschaften als ein sehr stickstoffreicher Eiweisskörper und zwar als ein "Histon" erweist. "Bis auf weiteres", sagt Bang, "werden Histone dadurch definiert, dass sie durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak und dass sie von Salpetersäure niedergeschlagen werden. Beim Erhitzen der Lösung löst sich der Niederschlag und kommt beim Histone Erkalten wieder. Drittens werden die Histone beim Kochen der neutralen Lösung gefällt, wenn die Lösungen etwas Kochsalz enthalten,

tien niedergeschlagen und fünftens besitzen sie eiweissfällende Eigenschaften." 3. Kehren wir nunmehr, nachdem die Begriffe einer Nukleinsäure eines Protamins und eines Histons präcisiert worden sind, zu den Sper-

nicht aber wenn sie salzarm sind. Viertens werden die neutralen Lösungen der Histone von den neutralen Lösungen der Alkaloidreagen-

matozoen der Seeigel zurück.

Zum Zwecke der Untersuchung auf Protamine wurde die Spermatozoenmasse mit Schwefelsäure (1-2%) extrahiert, die Lösung in das mehrfache Volumen Alkohol eingegossen, der entstandene Niederschlag mit Alkohol und Aether gewaschen, in Ammoniak gelöst, die Lösung wieder mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in wenig Wasser gelöst und die konzentrierte Lösung mit starkem Ammoniak gefällt, der spärliche Niederschlag abfiltriert und das Filtrat wieder in Alkohol eingegossen; die so gewonnene Substanz wurde abermals in Lösung ge-

<sup>\*)</sup> O. Schmiedeberg, Ueber die Nukleinsäure aus der Lachsmilch. Arch. f. experim. Path. und Pharmak 37, 1896, p. 121.

\*\*) A. Kossel, Ueber die basischen Stoffe des Zellkerns. Zeitschr. f. physiol. Chemie. 22, p. 176, Ueber die Konstitution der einfachsten Eiweisskörper, ibid. 25, p. 165. Weitere Mitteilungen über die Protamine, ibid 26, p. 588. Kurajeff, Ueber das Protamin aus den Spermatozoen der Makrele, ibid 26, p. 524. Morkowin, Ein Beitrag zur Kenntnis der Protamine, ibid 28, p. 313. Vergl. auch die übersichtliche Darstellung von Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper, p. 192—196.

†) J. Bang, Studien über Histon. Zeitschr. f. physiol. Chemie 27, p. 463.

bracht und nunmehr mit neutralem phosphorwolframsaurem Natron gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit heissem Barytwasser zerlegt, das Filtrat durch Kohlensäure vom Barytüberschuss befreit und mit Alkohol

Die so dargestellte Verbindung gab die Biuretreaktion und zum Unterschiede von den Protaminen auch die Millon'sche Reaktion. Sie erwies sich eiweissfällend und war stickstoffärmer (N 15,91 %), als die bisher bekannten Protamine. Mathews meint, es handle sich um eine dem Histon ähnliche Substanz und bezeichnet dieselbe als "Arbacin".

Das Arbacin unterscheidet sich jedoch von den gewöhnlichen Histonen dadurch, dass es nicht oder doch nur sehr unvollständig mit Ammoniak gefällt werden kann und relativ stickstoffärmer ist; Kosscl's Histon enthält ca. 18% of Stickstoff, (vergl. J. Bang, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XXVII, p. 464).

Die Spermatozoenmasse enthält vor Extraktion mit Schwefelsäure 15,09-15,35 % N, nach Entfernung des Arbacin durch Schwefelsäure 14,92 % N. Diese geringe Stickstoffdifferenz beweist an sich, dass die Spermatozoën weder Protamin noch eine ähnliche stickstoffreiche Substanz in erheblichen Mengen einschliessen können.

Zur Darstellung der im Arbacia-Sperma enthaltenen Nuklein- Nukleinsäure wurde die Spermatozoenmasse vollständig mit Schwefelsäure er- Arbaciaschöpft, sodann durch Behandlung mit Alkokol und Aether von Farbstoff befreit, mit schwachem Ammoniak (0,1-0,05%) bei Zimmertemperatur extrahiert, die erhaltene Lösung in salzsäurehaltigen Alkohol eingegossen, der Niederschlag wieder in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und die Alkoholfällung wiederholt. Der schliesslich erhaltene Niederschlag bildete, mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ein schneeweisses Pulver, dessen Analyse (P 9,59 %), N 15,34 % auf die Identität der Verbindung mit der Salmonukleinsäure Miescher's hindeutete.

Auf Grund dieser Analysenwerte wurde aus dem Phosphorgehalt der ursprünglichen Spermatozoënmasse (2,86 %) berechnet, dass diese 29<sup>1</sup>/<sub>2</sub> <sup>0</sup>/<sub>0</sub> Nukleinsäure enthalten dürfte.

Extrahiert man das Sperma vor Behandlung mit Schwefelsäure mit Wasser oder mit Ammoniak, so geht keine Nukleinsäure in Lösung. Die Nukleinsäure ist also sicherlich nicht in freiem, ungebundenem Zustande vorhanden.

Extrahiert man anstatt mit Ammoniak mit verdünnter Natronlauge  $(1-2\,^{0}/_{0})$ , so geht eine Verbindung des Arbacins mit der Nukleinsäure in Lösung und man erhält so ein "Nuklein" mit einem Phosphor- Nuklein gebalt von 4,59-4,83 %. Der in Natronlauge unlösliche Spermatozoenrückstand enthält nurmehr 0,21-0,42 % P.

Die Spermatozoen von Arbacia bestehen also zum Teil aus einer Nukleinsäure in Verbindung mit einer histonartigen Substanz, dem Arbacin.

Dass mit dieser Feststellung das chemische Studium der Spermatozoen niederer Tiere keineswegs erledigt ist, liegt wohl auf der Hand. Was zunächst die Sexualprodukte der Echinodermen betrifft, enthalten dieselben sicherlich neben den beschriebenen auch noch andere physiologisch interessante Substanzen. Auch bedarf die Konstitution des Arbacins und der Nukleinsäure weiterer Aufklärung durch Spaltungsver-

suche. Von besonderem Werte wäre sicherlich eine systematische Untersuchung des Spermareifungsprozesses; allerdings muss zugestanden werden, dass eine solche einstweilen auch noch bei den Wirbeltieren

Dass sich spätere Untersucher ihr Material auch unter den männlichen Sexualprodukten anderer Tiergattungen und Klassen zu suchen haben werden, ist wohl so selbstverständlich, dass es kaum besonders hervorgehoben zu werden braucht.

### II. Das Ei.

Bekanntlich ist man über wenige Produkte des Wirbeltierkörpers besser orientiert, als über die Produkte der weiblichen Sexualdrüsen. Wenn auch die Eier der Säugetiere und Amphibien so klein sind, dass sie sich der genauen chemischen Untersuchung entziehen, so gehören ja doch die Vogeleier zu den bequemsten Ausgangsmaterialien, die dem physiologischen Chemiker überhaupt zu Gebote stehen, und auch die Eier mancher Reptilien und vieler Fische sind leicht in grösseren Mengen zu beschaffen und bequem zu untersuchen.

Wenn nun unsere Kenntnisse hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit der Eier wirbelloser Tiere in gar keinem Verhältnisse zu dem Interesse stehen, das die morphologisch arbeitenden Naturforscher seit einem Jahrhunderte diesen Gebilden entgegengebracht haben, so lässt sich dafür nicht einmal die Entschuldigung geltend machen, dass das Untersuchungsmaterial in den erforderlichen Mengen allzu schwer zu beschaffen wäre. Scheint doch z. B. über die chemischen Bestandteile der Echinodermeneier einstweilen keine einzige grössere Untersuchung vorzuliegen, trotzdem dieses Material ohne besondere Schwierigkeiten

aufgetrieben werden könnte.

1. Die Eihüllen. Was zunächst die Eihüllen wirbelloser Tiere betrifft, war von der chemischen Beschaffenheit einiger Typen derselben bereits in früheren Abschnitten die Rede. Es sei hier daran erinnert, dass die Eihüllen gewisser mariner Gastropoden nach Krukenbers und Engel angeblich aus einer conchiolinartigen Substanz bestehen und dass Verfasser die Eihüllen von Cephalopoden aus einer kohlehydratreichen Mucoldsubstanz zusammengesetzt fand.

Anschliessend mögen einige Bemerkungen über die Hüllsubstanz,

das "Chorion", des Insekteneies hier Platz finden.

In der zoologischen Litteratur findet sich sehr häufig die Angabe, dass die Erhärtung der Eischalen wirbelloser Tiere durch Chitinisierung erfolge. Doch hat bereits Schlossberger (Chemie der Gewebe, p. 229) betont, dass man diese Meinung doch erst auf analytischem Wege begründen müsse. Tichomiroff 7) sprach sich dahin aus, das Vorkommen von echtem Chitin in Eihüllen sei von vornherein unwahrscheinlich, da es noch niemals gelungen sei, in Organen, die nicht vom Ektoderm abstammen, echtes Chitin nachzuweisen. Tichomiroff 7) isolierte das "Chorion" der Eier von Bombyx mori, das als ein Produkt des Follikelepithels des Ovariums anzusehen ist, in der Weise, dass er Seidenspinnereier

mit verdünnter Salzsäure (1:1000) im Mörser verrieb, dann, nach mehrstündigem Erwärmen am Wasserbade, der Pepsinverdauung unterwarf und den Rückstand schliesslich mit Alkohol und Aether extrahierte. Die mikroskopische Untersuchung lehrte, dass die Eihüllen so von anderen morphologischen Elementen befreit werden konnten. Dieselben bestehen aus einem in konzentrierten Alkalilaugen und in kochender Salzsäure löslichen Eiweisskörper. Die Analyse desselben ergab:

C 47,27 %, H 6,71 %, N 16,93 %, O 24,72 %, S 3,67 %, Asche 0,70 %,

### Dagegen enthalten die

Eihüllen von Sepien (Fürth) Eihüllen mariner Gastropoden	C 49,70 %	H 6,96 °/ <sub>0</sub>	N 10,75 %	
(Krukenberg, Engel) Schalenhäute des Hühnereies	50,7—51,9	6,7—7,5	16,1—17,9	
(Lindwall)	49,78	6,64	16,43	S 4,25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Die Eihüllen der Seidenraupen bestehen also aus einer Substanz, die, mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung, ihren hohen Schwefelgehalt und ihre Widerstandsfähigkeit gegen verdauende Fermente dem Baumaterial der Schalenhaut des Hühnereies an die Seite gestellt und etwa den "Keratinen" (Hornsubstanzen) zugezählt werden kann. Von einer chitinösen Beschaffenheit der Eihüllen kann jedenfalls nicht im allerentferntesten die Rede sein.

2. Bestandteile des Eidotters. Was nun die Bestandteile des Eiweiss-Eies als solchen betrifft, ist, soweit es sich um wirbellose Tiere handelt, körper, gerade über die wichtigsten chemischen Komponenten der weiblichen hydrate und Sexualprodukte, nämlich die Eiweisskörper, so gut wie nichts Sicheres Insekteneier bekannt. Einige dürftige Notizen Tichomiroff's 7), die sich auf Bombyxeier beziehen, besagen, dass es sich um vitellinartige Proteinsubstanzen handle, die in verdünnter Kochsalzlösung löslich, nach Verdünnen mit Wasser durch Kohlensäure fällbar sind, bei Pepsinverdauung einen unlöslichen Rückstand hinterlassen und etwa bei 68 % koagulieren.

Was die Kohlehydrate betrifft, wurde Glykogen von Balbiani<sup>2</sup>) in den Eiern von Araneiden, von Tichomiroff<sup>7</sup>) in den Bombyxeiern

nachgewiesen.

Die Insekteneier und wohl auch diejenigen anderer niederer Tiere enthalten grosse Mengen fettartiger Substanzen (Fette, Lecithine). Durch Auspressen der Eier von Wanderheuschrecken erhielt R. Dubois\*) eine zähe, honigartige Flüssigkeit; durch Extraktion mit Alkoholäther wurde daraus ein goldgelbes, durchsichtiges Oel gewonnen, das bei 2° zu einer butterartigen Masse erstarrte, entzündet ohne Rauchentwickelung mit einer bläulichen Flamme brannte, mit Aetznatron leicht verseift werden konnte und 1,92°/0 Phosphorsäure enthielt. — Dass, wie bereits vorhin bemerkt, nicht sowohl die Schwierigkeit der Materialbeschaffung, als vielmehr das geringe Interesse der Naturforscher in Bezug auf die einschlägigen Fragen der vergleichenden Physiologie für die Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete verantwortlich zu machen ist, geht z. B. aus dem Umstande hervor, dass die

<sup>\*)</sup> Compt. rend. 116, 1893, p. 1393-1394.

Eier von Wanderheuschrecken in Algier auf behördliche Anordnung tonnenweise gesammelt werden und dass Dubois vorschlägt, man solle das darin enthaltene Oel zu industriellen Zwecken verwerten.

Ausser den genannten Substanzen wurde im Dotter der Insekteneier das Vorkommen von Cholesterin und von Purinbasen (Hypo-

xanthin, Xanthin, Guanin und Adenin) sichergestellt. Quanti-

tative Zusetzung der der Eier:

Tichomiroff verglich die quantitative Zusammensetzung der sammen- Bombyxeier vor und nach der Bebrütung. Er fand in 100 Gramm

		vor	der B	ebrütung	am Ende de Bebrütung
Feste Substan	z		35,51	l gr	30,20 g
Eiweiss u. unle	sliche	Salze	11,31		9,20 ,,
Wasserextrakt	;		5,81		5,46 "
darin Glyke	ogen		1,98		0,74 ,,
Aetherextrakt			9,52		6,46 ,,
,,	darin	Fett	8,08		4,37 "
,, ,,	,,	Lecithin	1,04		1,74 ,,
,, ,,	,,	Cholesterin	0,40		0,35 ,,
Chorionin	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		8,87		(8,87) ,,
N reiche Base	n		0.02		0,21 ,,
Chitin				• ,,	0.21

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass die Eier während ihrer Entwickelung einen Teil ihrer Trockensubstanz einbüssen und Eiweiss, Glykogen und Fett verlieren, dagegen Lecithin und stickstoffreiche Basen gewinnen.

Dotterfarbstoffe

3. Dotterpigmente. Bereits Valenciennes und Frémy 1) hatten gefunden, dass Crustaceeneier einen Farbstoff enthalten, der in nativem Zustande grün erscheint, durch Einwirkung von Hitze, Alkohol, Aether, ja sogar durch einfaches Trocknen in ein rotes Pigment übergeht und in seinem Verhalten mit dem Schalenfarbstoffe (s. o. "Pigmente der Heim 9) wies darauf hin, dass bei den Crustaceen") übereinstimmt. Crustaceen ein Parallelismus zwischen der Farbe der Eier und Tegumente besteht; dieselben sind braun bei Astacus und Portunus, rot bei Maja und grün beim Hummer.

Heim<sup>9</sup>) vertritt ferner die Vorstellung, dass das rote Pigment bei Crustaceen nicht im Ovarium entsteht, sondern durch das Blut aus anderen Organen nach der Geschlechtsdrüse transportiert wird (vergl. oben "Tetronerythrin im Blute der Crustaceen"). Es scheint dies aus dem Umstande hervorzugehen, dass das Blut der Männchen niemals ein rotes Pigment enthält, das Blut der Weibchen aber nur zu jenen Zeiten, wo die Ovarien anschwellen. Es dürfte sich hier um einen ähnlichen Vorgang handeln, wie er sich im Organismus der Salmoniden abspielt: Zur Zeit der Eibildung geht ein Lipochrom, das normalerweise den Lachsmuskeln ihre rosenrote Färbung erteilt, unter gleichzeitiger Histolyse auf dem Wege des Blutes in die Ovarien über.

Eine eingehendere Untersuchung der Dotterpigmente der Crustaceen rührt von R. Maly 1) her. Als Ausgangsmaterial dienten ihm die Eier der Seespinne (Maja squinado), die an den Küsten Istriens so häufig vorkommt, dass es im Frühjahr nicht allzu schwer ist, einige Kilo dieser Eier zu beschaffen. Jedes Weibchen trägt am Abdomen eine Handvoll der schön roten Eier, die in Form von Träubchen an die Abdominalfüsse angeheftet sind.

Zur Darstellung der Pigmente verfährt man am zweckmässigsten Vitellorubin in der Art, dass man die Dotterträubchen bei 35-40° trocknet. Man vitellolutein kann die Masse dann leicht zu einem feinen rötlichen Pulver zerreiben. das den Farbstoff an Lösungsmittel leicht und vollständig abgiebt.

Es zeigt sich, dass der Dotter 2 Pigmente enthält, die unschwer getrennt werden können.

Man kann so verfahren, dass man das trockene Dotterpulver mit kaltem Wasser extrahiert, das Filtrat durch Kochen unter Zusatz von Essigsäure koaguliert, das die Pigmente einschliessende Koagulum trocknet, mit Quarzsand verreibt und mit Petroläther erschöpft. Ein gelber Farbstoff (Vitellolutein) geht in Lösung, während ein rotes Pigment (Vitellorubin), dem Rückstande durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden kann.

Man kann die Trennung auch in der Weise bewerkstelligen, dass man die alkoholische Farbstofflösung mit Tierkohle digeriert. Man erhält so ein gelbes Filtrat, während der rote Farbstoff der Tierkohle anhaftet und, nach Waschen mit Alkohol, mit Schwefelkohlenstoff daraus extrahiert werden kann.

Am besten verfährt man zur Darstellung des Vitellorubins derart, dass man den alkoholischen Dotterauszug mit heissem Barytwasser fällt, den roten Niederschlag mit Alkohol auswäscht und dann mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Es scheidet sich ein weicher, krümme-liger, kirschroter, zum Teile aus Fettsäuren bestehender Niederschlag ab, der auf der Flüssigkeit schwimmt; derselbe wird abgetrennt, noch feucht mit gebrannter Magnesia verrieben, die rote Masse mit Alkohol gewaschen und sodann mit Aether oder Chloroform extrahiert; der rote Farbstoff geht in Lösung und wird durch Alkoholzusatz gefällt. Man erhält so die Magnesiaverbindung des Vitellorubins.

Das Vitellorubin ist stickstoff- und eisenfrei, giebt mit konzentrierter Salpetersäure eine grüne bezw. blaue Färbung. Der Farbstoff ist so lichtempfindlich, dass man, wenn man ein Papier mit einer Chloroformlösung desselben tränkt und mit aus Karten ausgeschnittenen Figuren bedeckt, photographische Bilder erhalten kann. Die Entfärbung scheint durch die Gegenwart von Sauerstoff bedingt zu sein. Im Gegensatze zum Vitellolutein ist das Vitellorubin befähigt, mit Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen einzugehen; dieselben sind in Aether und Chloroform löslich. Das Vitellorubin giebt einen breiten Absorptionsstreifen bei F, das Vitellolutein dagegen 2 Streifen, von denen der eine die F-Linie einschliesst, der andere in der Mitte des Zwischenraumes zwischen F und G gelegen ist.

Es handelt sich zweifellos um Lipochrome und man wird schwerlich irren, wenn man die Identität des Vitellorubins mit dem Crusta-

ceorubin annimmt (s. o. "Pigmente der Crustaceen").

Ueber die Dotterpigmente anderer Tierklassen ist wenig Positives bekannt. Die meisten derselben, wie z. B. diejenigen der Holothurien

[Krukenberg 5] dürften den Lipochromen angehören.

Es sei hier noch erwähnt, dass der Farbstoff der dunkelgrünen Eier von Siphonostoma diplochaitos, eines adriatischen Borstenwurmes (das Chlorochromin Krukenberg's) durch seine schönen Reaktionen ausgezeichnet ist.

Chloro-chromin

Werden die frischen Ovarien von Siphonostoma mit destilliertem Wasser übergossen, so schlägt ihre Farbe in rotbraun um und das Wasser nimmt eine blaugrüne Färbung an. Extrahiert man mit Alkohol, so erhält man eine gelbe grün fluorescierende Lösung, die sich mit Alkalien grasgrün färbt und bei Berührung mit lebenden Geweben, vielleicht infolge von Fermentationsprozessen, eine dunkelbraungelbe Färbung annimmt. Konzentrierte Schwefelsäure erteilt der wässerigen Lösung eine schön blaue, der alkoholischen eine kirschrote Färbung. Bezüglich des charakteristischen spektralen Verhaltens sei auf Krukenberg's Originalabhandlung verwiesen.

Fermente

4. Fermente. Nach Untersuchungen von Abelous und Heim 8) enthalten die Eier von Crustaceen (Maja, Platycarcinus, Portunus, Galathea) eine Reihe von Fermenten. Es fand sich darin ein diastatisches (stärkeverzuckerndes) Ferment; ferner ein tryptisches Ferment, das nur bei neutraler und alkalischer, nicht aber bei saurer Reaktion wirkt und Eiweiss vor der Lösung nicht zum Quellen, sondern zu bröckligem Zerfalle bringt; endlich in geringen Mengen auch ein invertierendes Ferment. Es scheint, dass die Wirksamkeit dieser Fermente zunimmt nach Massgabe, als die Reifung der Eier fortschreitet; vermutlich spielen dieselben bei der Umgestaltung der Dotterbestandteile zu den Baumaterialien der embryonalen Organe eine wichtige Rolle. Auffallenderweise wirken diese Fermente, trotzdem sie von kaltblütigen Tieren herstammen, bei 35° besser als bei 15°.

Vereinigung

5. Die Vereinigung der Spermatozoen mit dem Ei. Man findet Spermate- in der älteren physiologischen Litteratur häufig die Angabe, dass sich zeen mit die Spermatozoen planlos bewegen und es nur ihrer grossen Zahl zu verdanken haben, wenn es doch leicht geschieht, dass sich einige derselben in das Ei hinein verirren. Die neuere Naturforschung kann sich jedoch mit dieser vagen Erklärung nicht begnügen, sondern sieht sich vor die Aufgabe gestellt, die treibenden und richtenden Kräfte ausfindig zu machen, welche die Samenkörperchen in das Ei hineinleiten.

Als einen der Faktoren, die das Eindringen der Spermatozoen in die Mikropylen erleichtern, hat Dewitz 6) die Flächenanziehung erkannt. Er beobachtete, dass die Samenkörperchen der Blatta orientalis, wenn sie mit einer kleinen Glaskugel in Berührung kommen, sich stets längs der Oberfläche derselben fortbewegen, indem die Flächenattraktion die

Schwerkraft überwindet.

Wenn dieser physikalische Faktor auch zur Erklärung der Thatsache herangezogen werden kann, weshalb ein Samenkörperchen, wenn cs einmal an das Ei herangekommen ist, dasselbe nicht allzu leicht verlässt, so erklärt er doch noch nicht, wie es geschieht, dass das Samenkörperchen das Ei gewissermassen aufsucht und in dasselbe hineindringt.

In einem früheren Abschnitte (s. o. "Ernährung der Protozoen") war von der fundamentalen physiologischen Wichtigkeit chemotak-tischer Erscheinungen die Rede. Pfeffer hat nun, allerdings zunächst nur für pflanzliche Organismen, den Beweis geführt, dass die Spermatozoen von Farnen durch chemotaktische Anziehung ihren Weg zu den Eizellen finden. Es scheint, dass in diesem speziellen Falle die Wirkung auf die Anwesenheit von Aepfelsäure in den Ei-

zellen zu beziehen sei. Es wäre nun sicherlich verlockend, mit Verworn der Chemotaxis eine wichtige Rolle bei den Befruchtungsvorgängen im Tierreiche zuzuschreiben: "Das Spermatozoon sucht die Eizelle auf und wird auf den richtigen Weg geführt fast überall in der lebendigen Welt durch die chemotaktische Wirkung, welche die Stoffwechselprodukte der Eizelle auf die freibeweglichen Spermatozoen ausüben. Dass unter den unzähligen Scharen von Spermatozoen der verschiedensten Tiere, welche an manchen Stellen das Meer bevölkern, jede Art die richtige zu ihr gehörige Eizelle findet, eine Thatsache, die sonst überaus wunderbar erscheinen müsste, ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine unmittelbare Folge der Chemotaxis und erklärt sich sehr einfach dadurch, dass jede Spermatozoenart chemotaktisch ist nach den specifischen Stoffen, welche die Eizelle der betreffenden Art charakterisieren." (Verworn, Allgem. Physiologie, p. 440.)

Es scheint jedoch, dass wenigstens vorderhand diese Auffassung einer ausreichenden experimentellen Grundlage ermangelt. Zum mindesten vermochte Buller 12) bei Echiniden eine Anziehung der Spermatozoen

durch einen Bestandteil der Eizelle nicht zu konstatieren.

Dagegen dürfte eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung v. Dungern's 13, 14) geeignet sein, die Ursachen der "Specietät" bei der Befruchtung in neuem Lichte erscheinen zu lassen.

v. Dungern vermochte in den Eiern von Seesternen die Anwesenheit von Substanzen nachzuweisen, die bereits in minimalen Mengen geeignet sind, die Spermatozoen von Seeigeln abzutöten, während sie für die Seesternspermatozoen unschädlich sind. Diese Gifte werden, im Gegensatze zu den Alexinen des Wirbeltierserums, durch Hitze nicht unwirksam gemacht, können daher auch durch einfaches Abkochen der Eier mit Seewasser erhalten werden. Bemerkenswerterweise scheinen derartige Substanzen auch sonst in den Geweben der Seesterne vorzukommen; zum mindesten konnte ihre Anwesenheit im Hautschleim gezeigt werden.

Es finden sich ferner im Eiplasma der Seesterne Substanzen, die eine agglutinierende Wirkung gegenüber Seeigelspermatozoen ausüben. Das kleinste Eifragment genügt, um die letzteren zum Verkleben zu bringen und ganze Büschel derselben am Schwanzende festzuhalten.

Ueberdies verfügt aber die Natur über ein weiteres sehr wirksames Mittel, um die Specietät der Befruchtung zu wahren: die Eier enthalten Substanzen, welche die Bewegungen fremder Spermatozoen anregen, dagegen bei den eigenen Spermatozoen die durch andere Reize

gesetzte Erregung herabsetzen.

v. Dungern vermochte zu zeigen, dass Reize aller Art die Radialstellung der Samenkörperchen gegenüber dem Ei und so das Eindringen derselben verhindern. "Da die Spermatozoen beim Zusammentreffen mit gleichartigen Eiern mit diesen die Reizwirkung hemmenden Substanzen in Berührung kommen, so werden sie nicht wie soust, wenn ein taktiler oder chemischer Reiz sie trifft, durch Verstärkung der seitlichen Drehung vom Berührungspunkte abgelenkt; sie besitzen und erhalten im Gegenteil eine mehr geradlinige Bewegungsrichtung und können somit, wenn sie in nicht zu schrägem Winkel auf die Oberfläche aufstossen, auf mechanische Weise aufrecht gestellt werden. Damit sind aber, solange die Bewegung der Spermatozoen kräftig genug bleibt, die Bedingungen für ein Eindringen derselben in die physikalisch dazu geeigneten Eier gegeben."

### III. Parthenogenese infolge Einwirkung chemischer Agentien.

Im Jahre 1892 beobachtete J. Loeb in Chicago, dass ein geringer Zusatz von Kochsalz zum Seewasser die Segmentation des Protoplasmas befruchteter Seeigeleier hindert, während die Kernteilung von statten geht. Wird dann ein solches Ei in normales Seewasser zurückgebracht,

so beginnt nunmehr auch das Protoplasma, sich zu furchen.

Im Anschlusse un diesen Befund machte Morgan 18) die bemerkenswerte Beobachtung, dass unbefruchtete Eier des Seeigels Arbacia, die einige Zeit in Seewasser verweilt hatten, dessen Salzkonzentration durch Zusatz von 11/20/0 Kochsalz oder 31/20/0 Magnesiumchlorid gesteigert worden war, sich, sobald man sie in normales Seewasser zurückbringt, zu teilen beginnen. In der Regel kommt der Furchungsvorgang bald ins Stocken, gelegentlich wurde aber ein Fortschreiten desselben bis zum 64-Zellen Stadium beobachtet.

Bereits früher hatten O. und R. Hertwig\*) bemerkt, dass Eier von Arthropoden, Echinodermen und Anneliden, wenn sie etwa 20 Stunden lang in Seewasser belassen werden, den Beginn einer Segmentation Ferner hatte Tichomiroff 15) gefunden, dass Bombyxeier nach kurzdauerndem Eintauchen in konzentrierte Schwefelsäure einige Teilungen eingehen. [Aehnliches beobachtete Dewitz (Biolog. Centralbl., 7, 1887 p. 93) nach Eintauchen von Froscheiern in Sublimat und Koulagine (Zool. Anzeiger, 21, 1898 p. 653,) bei Behandlung von Fisch- und Amphibieneiern mit Antidiphtherieserum].

Im Jahre 1899 veröffentlichte nun J. Löb 20) eine Mitteilung, aus der hervorging, dass es ihm gelungen sei, unbefruchtete Seeigeleier durch Einwirkung chemischer Agentien zur parthenogenetischen Entwickelung bis zum Pluteus zu veranlassen, also bis zu jenem Stadium das auch von Seeigellarven, die mit Sperma befruchtet worden waren, bei künstlicher Aufzucht im Aquarium niemals überschritten wird. Diese Entdeckung war so überraschend, dass man wohl sagen darf, selten habe eine physiologische Mitteilung in der wissenschaftlichen Welt

grösseres Aufsehen und Interesse erregt.

Die Entdeckung Löb's war kein Zufallsfund, sondern das Ergebnis einer langen Reihe mühsamer Versuche, denen die Idee zugrunde lag, den Einfluss physikalisch-chemischer Faktoren auf die Vorgänge der Zellteilung systematisch zu studieren.

Nach mannigfachen Versuchen, deren eingehende Erörterung hier zu weit führen würde, erwies sich der Zusatz von Magnesiumchlorid\*\*)

<sup>\*)</sup> Die Zelle und die Gewebe I, p. 289. \*\*) Bereits früher hatte Norman im Laboratorium Löb's gefunden, dass eine Steigerung der Salzkonzentration des Seewassers durch Magnesiumchlorid für den Ablauf der normalen Segmentationsprozesse günstiger ist, als der Zusatz eines anderen Chlorids. (Arch. f. Entwickelungsmech. 3, 1896, p. 106.)

zum Seewasser als ein die spontane Segmentation des unbefruchteten Entwicklung Seeigeleies begünstigendes Agens und es handle sich nun darum, die seeigel-

günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln.

So fand Löb 18) unter anderem, dass ein Gemenge von 60 ccm reichem Seewasser 20/8 Norm. MgCl<sub>2</sub> Lösung mit 40 ccm Seewasser für die Segmentation relativ günstig ist, insofern sich in einem solchen Medium zahlreiche Arbacia-Eier zu Blastulae entwickelten. Unbefruchtete Seeigeleier sind, im Gegensatze zu normal befruchteten, stets membranlos. Ihr Protoplasma führt lebhafte, durch keine Hülle behinderte amöboide Bewegungen\*) aus, die zur Bildung der Segmente in unmittelbarer Beziehung stehen und auch noch an der ausgebildeten Blastula deutlich zum Ausdrucke kommen. Die Art derselben bringt es jedoch wohl mit sich, dass sich der Furchungsvorgang etwas ungleichmässig vollzieht und dass sich häufig Zellhaufen an der Peripherie der unregelmässig gestalteten Blastula bilden. Jedenfalls erreichten die Larven in dem genannten Medium niemals das Pluteusstadium, gingen vielmehr stets innerhalb eines Tages zugrunde.

Ganz anders verhielten sich nun aber unbefruchtete Seeigeleier, die Löb in ein Gemenge von gleichen Teilen 20/8 Norm. MgCl<sub>2</sub> Lösung und Seewasser eingebracht hatte. Die Membranlosigkeit kam auch hier deutlich zum Ausdrucke, indem durch Abschnürungsvorgänge mehrere Blastulae aus einem Ei hervorgingen. Doch alle diese waren ganz regelmässig gestaltet, rund und frei von Zelltrümmern; diese Organismen blieben noch 36 Stunden am Leben und am nächsten Tage hatte sich eine Anzahl derselben zu Pluteuslarven mit der normalen charak-

teristischen Skelettbildung umgestaltet.

Löb 21, 22) musste, um seine Fundamentalversuche völlig sicherzustellen, sich durch eine Reihe sorgfältigster Kautelen gegen den Einwand schützen, es sei ihm in seinen Versuchen etwa nicht gelungen, eine "Infektion" seines Materiales mit Spermatozoen auszuschliessen. Eine solche "Infektion" kann in der That um so leichter erfolgen, als man den Seeigeln ihr Geschlecht erst ansehen kann, nachdem man sie geöffnet hat. Hat nun der Experimentator zufällig zuerst ein männliches Exemplar in die Hand bekommen und dann ohne weitere Vorsichtsmassregeln weiblichen Individuen die Eier entnommen, können die den Händen und Instrumenten anhaftenden Samenkörper-chen genügen, um zahlreiche der Eier zu befruchten. Auch muss man mit der Möglichkeit rechnen, dass das Seewasser von vornherein Seeigelsperma enthalte oder dass solches etwa der Oberfläche der Tiere anhafte. Durch genaueste Sterilisation der Hände und Instrumente, durch Erhitzen des Seewassers, durch Filtration desselben durch Bakterienfilter, durch sorgfältiges Abspülen der Tiere mit einem Strome destillierten Wassers u. s. w. konnte die Möglichkeit einer Trübung der Versuchsresultate durch die genannten Faktoren ausgeschlossen werden. Unter Beachtung dieser Kautelen blieb jener Anteil der Eier, der, Kontrole halber, bei jedem Salzversuche in normalem Seewasser belassen worden war, stets frei von Entwickelungsmerkmalen.

<sup>\*)</sup> Löb 21) meint, dass nicht nur die Knospung, sondern auch die normale Zellteilung ein Ausfluss amöboider Bewegungen sei: Die beiden Kerne der Mutterzelle seien die Centren, um die herum das Plasma strömt.

Dass derartige Kautelen keineswegs überflüssig sind, beweist der Umstand, dass Viguier<sup>29</sup>) durch Nichtbeachtung derselben zu der irrigen Annahme verführt worden ist, die Seeigeleier seien ohne Zuthun äusserer Agentien von Natur aus parthenogetischer Entwickelung fähig. Richtigkeit der Beobachtungen Löb's und die Gegenstandslosigkeit der Einwände Viguier's geht aus den Nachprüfungen von Herbst, Wilson 44), Winkler 83) Prowazek 80) und Giard 27) zur Genüge hervor [vergl. Löb 26)7

Auslösung

 $\tilde{L}\ddot{o}b^{21,22}$ ) war zunächst geneigt, diese Erscheinungen auf eine specipartheno- fische Wirkung des Magnesiums zurückzuführen. Fortgesetzte Untergenetischen suchungen ergaben jedoch, dass die künstliche Entwickelung nicht nur durch durch Magnesiumchlorid, sondern auch durch viele andere Salze (z. B. verschieden Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Calciumchlorid, sowie auch durch orga-Momente nische Substanzen, wie Harnstoff und Rohrzucker) hervorgebracht werden kann. Löb<sup>23</sup>) schliesst daraus, dass die Entwickelung der unbefruchteten Eier durch eine Veränderung des osmotischen Druckes hervorgerufen werde; das Ei erleide durch die erhöhte Konzentration des umgebenden Mediums einen Verlust an Wasser und eben dadurch werde der parthenogenetische Entwickelungsprozess in Gang gebracht.

> Es gelang übrigens, unbefruchtete Seeigeleier ausser durch Steigerung des osmotischen Druckes, auch noch durch eine Reihe anderer Agentien zu mitotischer Teilung anzuregen; so durch zeitweise Absperrung der Sauerstoffzufuhr, durch kurzdauerndes Erwärmen auf 32-350, durch einen Zusatz von Alkohol, Aether oder Chloroform zum Seewasser [Mathews 32)], durch Einwirkung von Strychnin [Mor-

gan 24)] u. dergl.\*).

Morgan 24) spricht sich dahin aus, das unbefruchtete Seeigelei befinde sich in einem Zustande labilen Gleichgewichtes und sei bereit, auf einen Anstoss hin eine gewisse Reihe von Veränderungen nach einer genau bestimmten Richtung zu durchlaufen. Der Anstoss könne sehr verschiedenartig sein, während die sich vollziehenden Veränderungen mehr oder weniger jenen Erscheinungen gleichen, die sich im Gefolge der natürlichen Befruchtung einstellen. Es wäre jedoch, meint Morgan, ebenso irrig, diese auslösenden Momente direkt mit dem natürlichen Befruchtungsprozesse zu vergleichen, wie es unzulässig wäre, aus dem Umstande, dass ein Schlag auf den Muskel eine Kontraktion auslöst, zu folgern, jener Insult sei identisch mit dem natürlichen Impulse, den der

Rawitz beobachtete, dass unreife Eier von Holothurien, wenn man sie bestimmten chemischen Prozeduren unterwirft, durch den reifen Samen von Seeigeln, also von Angehörigen einer anderen Klasse, zur Furchung veranlasst werden

<sup>\*)</sup> Die Abänderung des normalen Entwickelungsvorganges befruchteter Eier durch chemische Agentien war wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen.

So fanden z. B. O. und R. Hertwig, dass Morphin, Strychnin, Nikotin, Cocain, Chloral etc. bei bestimmter Konzentration und Einwirkungsdauer unbefruchtete Eier derart verändern, dass sie dieselben der Fähigkeit berauben, dem gleichzeitigen Eindringen von mehr als einem Samenkörperchen Widerstand zu leisten (Polyspermie).

Bataillon teilt mit, dass eine Steigerung des osmotischen Druckes in befruchteten Petromyzoneiern (durch Zusatz von Salz oder Zucker zum Medium) nach Uebertragung in reines Wasser zur Trennung der Blastomeren und so zu einer experimentellen Polyembryonie führt etc.

Muskel vom Nerven aus empfängt. Der Erfolg ist mehr oder weniger der gleiche, weil derselbe Mechanismus in Gang gebracht wird; es wäre aber nicht ohne weiteres statthaft, aus der Aehnlichkeit der Wirkungen auf die Aehnlichkeit der Ursachen zurückzuschliessen. Auch Löb 26) hat neuerdings einer ähnlichen Meinung Ausdruck gegeben (s. u.).

Löb begnügte sich nicht mit den an Seeigeleiern gewonnenen Versuche Resultaten, sondern bemühte sich, die Ergebnisse seiner genialen Chaupterus Forschungen dadurch zu erweitern und zu vertiefen, dass er auch die Sexualprodukte von Repräsentanten anderer Tierklassen in den Kreis seiner Beobachtungen zog.

So bot sich ihm Gelegenheit, seine Versuche auf die Eier eines Ringelwurmes (Chätopterus) auszudehnen, wobei die oben erwähnten Kautelen, die eine Infektion des Materials durch lebensfähige Spermatozoen unmöglich machten, wiederum in vollem Umfange zur Anwendung gelangten. Die Arbeit gestaltet sich hier insofern bequemer, als man Männchen und Weibchen ohne weiteres voneinander unterscheiden kann.

Die unbefruchteten Eier von Chätopterus zeigen, in normalem Seewasser aufbewahrt, während der ersten 7-9 Stunden keine Veränderung; dann beginnen sie sich zu teilen, erreichen dabei aber meist nur das Zwei- oder Vierzellenstadium; allenfalls kommt es zur Differenzierung von 16 Zellen; weiter geht die spontane Entwickelung nicht. Immerhin besitzen die Chätopteruseier eine stärkere Tendenz, sich parthenogenetisch zu entwickeln, als die Seeigeleier, die sich erst nach etwa 20stündigem Verweilen in normalem Seewasser zu teilen beginnen und dabei nicht über das Vierzellenstadium hinausgelangen.

Versetzt man Seewasser mit gewissen löslichen Substanzen, derart, dass eine Steigerung des osmotischen Druckes in bestimmtem Ausmasse erfolgt, so erweisen sich derartige Gemenge geeignet, die Entwickelung unbefruchteter Chätopteruseier bis zu Trochophoren, d. h. bis zum Stadium schwimmender bewimperter Larven, zu veranlassen. Folgende Gemenge wurden in dieser Eigenschaft erprobt:

Alle diese Lösungen sind befähigt, den parthenogenetischen Entwickelungsprozess bei Chätopteruseiern auszulösen, vorausgesetzt, dass dieselben nach einstündigem Verweilen in diesen Medien in normales Seewasser zurückgebracht werden.

Eine Ausnahmsstellung nehmen die Kaliumsalze ein, insofern specifische eine sehr geringe Menge von Kaliumionen genügt, um den Anstoss zur Wirkung parthenogenetischen Entwickelung der Chätopteruseier zu geben (z. B. ein Gemenge von 2 ccm 2<sup>1</sup>/, Norm.-Kaliumchlorid mit 98 ccm Seewasser). Hier hat man es wohl mit einer specifischen Wirkung zu thun und keinesfalls ist der Effekt durch eine Steigerung des osmotischen Druckes bestimmt. Würde das natürliche Seewasser nur ein wenig mehr Kaliumsalze enthalten, so könnte man beobachten, dass sich die Chätopteruseier normalerweise parthenogenetisch entwickeln.

Eine ähnliche Wirkung erzielt man auch durch sehr geringe Säuremengen (2 ccm  $^{1}/_{10}$  Norm. Salzsäure + 100 ccm Seewasser), was wohl als Effekt von Wasserstoffionen gedeutet werden darf.

Bemerkenswerterweise macht sich die specifische Wirkung der

Kaliumsalze den Seeigeleiern gegenüber in keiner Weise geltend.

Zwerg- und Riesen-

Bei der parthenogenetischen Entwickelung der Seeigeleier unter der Einwirkung von Magnesiumchlorid verteilt sich, wie erwähnt, das Bildungsmaterial eines membranlosen Eies auf mehrere Blastulae; die natürliche Folge davon ist, dass die zur Entwickelung gelangten Pluteuslarven abnorm klein erscheinen.

Bei der parthenogenetischen Entwickelung der Chätopteruseier beobachtet man gerade das Gegenteil: beinahe bei jedem Versuche treten Riesenformen auf; die Ursache ist offenbar die, dass die viscosen Eier aneinander kleben und dass es nach der Verflüssigung der abgrenzenden Membranen an der Berührungsstelle zur Verschmelzung kommt  $[L\ddot{o}b^{26}]$ .

Auf welche Vielgestaltigkeit der Verhältnisse man sich auf diesem zukunftsreichen Gebiete der Biologie gefasst zu machen hat, ist aus einigen weiteren Vorversuchen Löb's 35) ersichtlich:

Künstliche Partheno-

Durch Zusatz einer kleinen Menge eines Calciumsalzes zum genese bei Seewasser gelang es, aus den unbefruchteten Eiern von Amphitrite. Amphitrite einem marinen Ringelwurm, schwimmende Larven zu züchten. [Loeb und Fischer 85)].

Um Eier von Seesternen (Asterias) zur parthenogenetischen Entwickelung bis zum Gastrulastadium zu veranlassen, bedurfte es einer kleinen Säuremenge (3–5 ccm  $^1/_{10}$  Norm. anorg. Säure + 100 ccm Seewasser), während weder durch Calcium noch durch irgendwelche andere Ionen der gleiche Effekt erzielt werden konnte. [Loeb 35) und Nielsen].

Natürliche Parthenogenese

Wie verhalten sich denn nun alle diese Erscheinungen zu der lichen Parthenogenese? Bekanntlich besitzen manche Tiere natürlichen Parthenogenese? im natürlichen Zustande die Eigentümlichkeit, dass ihre Eier parthenogenetischer Entwickelung fähig sind. Hierher gehören die Bienen, manche Wespen-, Bombyx- und Psychearten, Pflanzenläuse, Daphnien u. a.

Die Vorgänge natürlicher Parthenogenese erscheinen weniger unverständlich, wenn man sich die Thatsache vergegenwärtigt, dass eine geringe Verschiebung in der Zusammensetzung des äusseren Mediums den Anstoss zum Ablauf des Entwickelungsprozesses im Ei bilden kann. Wäre der Kaliumgehalt des Seewassers nur ein wenig höher, so würde, wie erwähnt, Chätopterus zu den Tieren mit natürlicher Parthenogenese zählen.

Branchipus, ein Süsswasserkrebs, ist, wie im nächsten Abschnitte näher auseinandergesetzt werden soll, durch die Eigentümlichkeit ausgezeichnet, dass er bei der Aufzucht in salzreichen Medien (Binnenseen mit hohem Salzgehalte) gewisse morphologische Veränderungen erfährt. Diese metamorphosierte Form, der der Name Artemia salina beigelegt worden ist, ist nun, im Gegensatze zu Branchipus, parthenogenetischer Entwickelung fähig. Im Lichte der Löb'schen Versuche heisst das soviel, als: die unbefruchteten Eier von Branchipus können sich im

Süsswasser nicht entwickeln, wohl aber in einer Lösung von höherem

osmotischem Drucke  $[L\ddot{o}b^{26}]$ .

Wie eingangs erwähnt, haben O. und R. Hertwig schon früher festgestellt, dass die ersten Stadien parthenogenetischer Entwickelung ganz allgemein bei Eiern von Echinodermen, Anneliden und Crustaceen beobachtet werden, wenn man sie lange Zeit in Seewasser liegen lässt. Löb 35) spricht sich nun dahin aus, "dass die Eier vieler, vielleicht aller Tiere eine gewisse Tendenz haben, sich parthenogenetisch zu entwickeln, dass aber unter normalen Bedingungen dieser Process der Entwickelung bei der Mehrzahl der Tiere so langsam abläuft, dass das Ei abstirbt, ehe es möglich ist, ein vorgeschrittenes Furchungs- oder Larvenstadium zu erreichen. Die verschiedenen Mittel, durch die wir künstliche Parthenogenese herbeiführen, haben alle das Gemeinsame, dass sie den parthenogenetischen Vorgang der Entwickelung beschleunigen."

Wir gelangen nunmehr zu der wichtigen Frage, wie sich der Der Befruchtungsnatürliche, durch das Eindringen der Spermatozoen in das Ei bedingte vorgang Befruchtungsvorgang zu den bisher erörterten künstlichen Ent-

wickelungsreizen verhält.

Löb 26) formuliert seine Ansicht dahin, dass das Spermatozoon eine katalytisch wirksame Substanz\*) in das Ei einbringt und so einen Prozess beschleunigt, der, wenn auch viel langsamer, so doch auch ohne Spermatozoon spontan einsetzen würde und der durch Wasserentziehung (infolge erhöhten osmotischen Druckes der Umgebung) sowie durch gewisse andere Agentien im gleichen Sinne ausgelöst werden kann. Das reife, vom Ovarium abgetrennte Ei stirbt ab, wenn es nicht zur Entwickelung gelangt. Die Einführung katalytisch wirksamer Substanzen, die den natürlichen Entwickelungsgang beschleunigen, vermag das Leben des Eies zu retten \*\*).

Von besonderem Interesse ist nun die Thatsache, dass Piéri 19) im Jahre 1899 eine Mitteilung veröffentlicht hat, derzufolge es ihm gelungen sei, durch Zerschütteln von Echinidensperma eine Extraktionsflüssigkeit zu erbalten, welche unbefruchtete Seeigeleier vermöge einer hypothetischen Fermentwirkung ("Ovulase") zur Entwickelung bis zum Morula- Wirkung

stadium zu veranlassen vermag.

Unabhängig davon teilte sodann R. Dubois 34) ohne genauere Ver- extrakten suchsangaben mit, das Sperma von Echinus esculentus enthalte ein Ferment ("Spermase"), das auf eine im Ei vorhandene Substanz ("Ovulose") modifizierend einwirkt und auf diese Weise die Befruchtung einleitet.

von Sperma-

<sup>\*)</sup> Unter dem Eindrucke der ersten vorerwähnten Veröffentlichungen Löb's verglichen J. und M. Delage 31) den Magnesiagehalt der männlichen und weiblichen Geschlechtsprodukte von Seeigeln, da die Möglichkeit gegeben schien, ein wesentliches Moment des normalen Befruchtungsvorganges sei die Einbringung gewisser Jonen durch das Samenkörperchen in das Ei. Es ergab sich aber hinsichtlich des Magnesiagehaltes zwischen den Samen und Eiern der Seeigel kein wesentlichen Lithenschied licher Unterschied.

<sup>\*\*)</sup> Werden unbefruchtete Sceigeleier längere Zeit in Seewasser aufbewahrt, so büssen sie ihre Entwickelungsfähigkeit ein. Meist ist nach 48 Stunden in Seewasser das Vermögen, sich zu teilen, ganz verloren gegangen. Nach Löb und Lewis 26) kann durch Zusatz schwacher Cyankaliumlösungen von passend gewählter Konzentration zum Seewasser die Entwickelungsfähigkeit der Eier bedeutend länger (eine Woche) konserviert werden.

Von grossem Interesse ist eine gleichzeitige Veröffentlichung von H. Winkler 33), die einige an der zoologischen Station in Neapel ausgeführte Versuche betrifft. Sperma von Sphärechinus granularis und Arbacia pustulosa wurde unter öfterem Umschütteln 1/2 Stunde in Berührung mit destilliertem Wasser belassen und dadurch abgetötet, sodann durch oftmalige Filtration durch ein dreifaches Papierfilter abgetrennt und das Filtrat durch Zusatz von Seesalz auf die Konzentration des Meerwassers gebracht. Wurden nun unbefruchtete Eier der betreffenden Seeigelart in diese Flüssigkeit eingebracht, so begann ein Segmentationsprozess, der allerdings bestenfalls bis zum Vierzellenstudium verlief; die ungleich grossen Furchungskugeln glitten dann, infolge Fehlens einer Dottermembran, auseinander. Leider liegen über die Natur des wirksamen Agens im Spermaextrakte keine genaueren Angaben vor; es ist nicht einmal festgestellt, ob es, der Fermenthypothese\*\*) von Piéri und Dubois entsprechend, durch Siedehitze zerstört werde. Jedenfalls darf man aber der Fortsetzung dieser Untersuchungen mit Spannung entgegensehen, wenn man sich auch naturgemäss vor einer Ueberschätzung der auf diesem Wege zu erwartenden Aufschlüsse zu hüten hat. "Auch wenn es dereinst gelingen sollte", meint Winkler, "und ich zweifle nicht, dass dies bei geeigneten Objekten und geeigneter Versuchsanstellung der Fall sein wird, durch die Einwirkung eines aus dem Sperma isolierten Stoffes auf unbefruchtete Eier nicht nur anormale Furchungsstadien, sondern normale Organismen zu bekommen, auch dann wird man noch weit entfernt sein, etwa von chemischer Befruchtung reden zu dürfen. Die so erhaltenen Organismen werden nur mütterliche Eigenschaften haben und werden, trotz des aus dem Sperma stammenden Stoffes, ebenso als durch Parthenogenesis erzeugt anzusehen sein, wie etwa Marsiliapflänzchen, die man durch Temperaturerhöhung aus unbefruchteten Eiern gezogen hat."

Jedenfalls aber ist und bleibt es  $L\ddot{o}b$ 's grosses und unbestreitbares Verdienst, die exakte physikalisch-chemische Behandlung einer Reihe wichtiger biologischer Probleme angebahnt und in greifbare Nähe gerückt zu haben, und dies in einer Weise, wie es zu erhoffen wohl noch

vor wenigen Jahren schwerlich jemand gewagt hätte.

#### Litteratur.

1) Valenciennes et Frémy, Recherches sur la composition des œuss et des muscles dans la série animale. Ann. de Chimie et de Physiol., 50, 1857, p. 165.

2) Balbiani, Mémoire sur le développement des Aranéides. Ann. des sciences nat. (5), 18,

1873, p. 29. 3) G. Pouchet, Journal d'Anatomie et de Physiol., 1876, p. 13-14.

4) R. Maly, Ueber die Dotterpigmente. Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 83 II. 1881, p. 1126-1143.

5) Krukenberg, Ueber die farbigen Zersetzungsprodukte des Chlorochromins, des grünen Pigmentes in den Eiern von Siphonostoma diplochaïtos. Vergl. Studien, 2. Reihe, 3. Abt., 1882, p. 6-16. Vergl. auch: Notizen über den roten Farbstoff des Ovariums etc. von Holothuria Poli. Ibid., 2. Reihe, 1. Abt., p. 179.

<sup>\*\*)</sup> Gies veröffentlichte kürzlich eine Untersuchung, derzufolge es durch keine der üblichen Methoden, deren man sich zur Isolierung von Fermenten zu bedienen pflegt, gelinge, aus Echinodermenspermatozoen einen Extrakt zu bereiten, durch den Seeigeleier zur Entwickelung gebracht werden könnten. Die Ovulase Pieri's sei daher aus der Reihe der Fermente zu streichen.

- 6) J. Dewitz, Ueber die Vereinigung der Spermatozoën mit dem Ei. (Aus dem tierphysiologischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin.) Pflüger's Archiv f. Physiol., 37, 1885, p. 219-223.
- 7) A. Tichomiroff, Chemische Studien über die Entwickelung der Insekteneier. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 9, 1885, p. 518-532, 566-567.
- 8) J. E. Abelous u. J. Heim, Sur les ferments des oeufs des Crustaces. (Aus dem Laboratorium von Richet.) Compt. rend. Soc. Biol. (9), 3, 1891, p. 273-275.
- 9) J. Heim, Sur les pigments des oeufs des Crustaces. Compt. rend. Soc. Biol., 44, 1892, p. 467-470.
- to) A. Mathews, Zur Chemie der Spermatozoen. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 23, 1897, p. 399-406.
- 11) E. Perroncito, Résistence des oeufs des insectes à divers poisons, substances chimiques et agents naturels. Compt. rend. de l'Assoc. française pour l'avancement des
- sciences, 26, I, 1898, p. 304-305; II, p. 345-347.

  12) A. H. Buller, The Fertilisation Process in Echinoidea. Rep. 70. Meeting. Brit. Assoc. Adv. Science, 1901, p. 387-388 (cit. Zool. Jahresber., 1900, Echin., 11).
- 13) E. v. Dungern, Die Ursachen der Specietät bei der Befruchtung. Centralbi, f. Phys., 15, 1901, p. 1.
- 14) Neue Versuche zur Physiologie der Befruchtung. Zeitschr. f. allgem. Physiol., 1, 1902, p. 34 (cit. Centralbl. f. Physiol., 16, p. 27).
- 15) Tichomiroff, Boll. mens. Bachicolt. Padova 1886 (cit. Winkler, s. u., p. 187).
- 16) O. u. R. Hertwig, Ueber den Befruchtungs- und Teilungsvorgang des tierischen Eies unter dem Einflusse äusserer Agentien. Jenaische Zeitschrift f. Naturwissensch., 20, 1887, p. 120-242, 477-510. Auch: Untersuchungen zur Morphologie u. Physiologie der Zelle, Heft 5. Jena, G. Fischer.
- 17) B. Rawits, Ueher den Einfluss verdünnten Seewassers auf die Furchungsthätigkeit der Seeigeleier. Arch. f. Anat. u. Physiol., Phys. Abt., 1896, p. 177-180. Verh. der Berliner physiol. Gesellsch., 1895, 8. Okt.
- 18) T. H. Morgan, The action of salt solutions on the unfertilized and fertilized eggs of Arbacia and other animals. Arch. f. Entwickelungsmechanik, 8, 1899, p. 448 -539
- 19) J. B. Pieri, Un nouveau ferment soluble, l'ovulase. Arch. de Zool. exp. (3), 7, 1899, Notes XXIX-XXX (cit. Journ. of the R. microsc. Soc., 1900, p. 173).
- 20) J. Loeb, On the nature of the process of fertilization and the artificial production of
- normal larvae (Plutei) from the unfertilized eggs of the sea-urchin. Americ.

  Journ. Physiol., 3, 1899, p. 135—138 (citiert Zool. Centralbl., 7, p. 367—368).

  21) On the artificial production of normal larvae from the unfertilized eggs of the sea-urchin Arbacia. Americ. Journ. of Physiol., 3, 1900, p. 434—471. Vergl. auch: Biol. Lectures Woods-Hall, 1899, p. 273-282.
- 22) On artificial Parthenogenesis in Sea-Urchins. Science (N. S.) 11, 1900, p. 612— 614, 20. April.
- 23) Further Experiments on artificial Parthenogenesis and the nature of the Process of Fertilization. Americ. Journ. of Physiol., 4, 1900, p. 178-184 (citiert Zool. Centralbl., 7, p. 868).
- 24) F. H. Morgan, The action of Strychnin etc. Science, 11, 1900, p. 178-180, 2. Febr.
- 25) Further studies on the action of salt-solutions and other agents on the eggs of Arbacia. Arch. f. Entwickelungsmech., 10, 1900, p. 489-524 (cit. Centralbl. f. Physiol., 14, p. 508).
- 26) J. Loeb, Experiments on artificial parthenogenesis in Annelids (Chaetopterus) and the nature of the process of fertilization. Americ. Journ. of Physiol., 4, 1901, p. 423 -459, 1. Jan. Vorl. Mitteilung: Science, 12, 1900, p. 170.
- 27) A. Giard, Entwickelung der Echinodermeneier unter dem Einflusse anormaler kinematischer Wirkungen. - Zur künstlichen Parthenogenese der Eier von Echinodermen. Compt. rend. Soc. Biol., 52, 1900, p. 442-444 u. 761-764 (cit. Jahresber. f. Tierchemie, 30, p. 514 u. 516).
- 28) E. Bataillon, Pression osmotique de l'oeuf et polyembryonie expérimentale. Compt. rend., 130, p. 1480-1482. Vergl. auch: Compt. rend., 131, p. 115-118. Compt. rend. Soc. Biol., 52, 1900, p. 435-437.
- 29) C. Viguier, L'hermaphroditisme et la parthénogenèse chez les Echinodermes. La théorie de la fertilization chimique des oeufs de M. Loeb. Compt. rend., 131, 1900, p. 63-66 u. 118-121. Ann. des sciences nat., 12, p. 87-138.
- 30) S. Prowazek, Versuche mit Seeigeleiern. Zool. Anzeiger, 1900, 25. Juni (cit. Physiol. Centralbl., 14, p. 508).

- 31) A. P. Mathews, Artificially produced mitotic division in unfertilized Arbacia eggs.

  Journ. Boston Soc. Med. Science, 5, p. 13-17 (cit. Zool. Rec., 1900).
- 32) Some ways of causing mitotic division in unfertilized Arbacia eggs. Americ. Journ. of Physiol., 4, 1900, p. 343—347 (Centralbl. f. Physiol., 14, p. 552).
- 33) H. Winkler, Ueber die Furchung unbefruchteter Eier unter der Einwirkung von Extraktivstoffen aus dem Sperma. Nachr. a. d. k. Gesellsch, d. Wissensch. Göttingen, 1900, p. 187—199.
- 34) R. Dubois, Sur la Spermase et l'Ovulose. Compt. rend. Soc. Biol., 52, 1900, p. 197
  —199 (cit. Winkler, s. o.).
- 35) J. Loeb, M. Fischer u. H. Neilson, Weitere Versuche über künstliche Parthenogenese.
  Pflüger's Archiv f. Physiol., 87, 1901.
- 36) B. Rawitz, Versuche über Ephebogenesis. Arch. f. Entwickelungsmech., 11, 1901, p. 207—221; 12, p. 454—470.
- 37) J. u. M. Delage, Sur les relations entre la constitution chimique des produits sexuels et celle des solutions capables de déterminer la parthénogenèse. Compt. rend., 131, 1901, p. 1227.
- 38) J. Loeb et W. H. Lewis, On the prolongation of life of the unfertilized eggs of the sea-urchin by potassium-cyanide. Americ. Journ. of Physiol., 6, p. 305-317.
- 39) J. Delage, Études expérimentales sur la maturation cytoplasmatique et sur la parthénogenèse artificielle chez les Echinodermes. Arch. de Zool. exp., 9, 1901, p. 285—326.
- 40) C. Viguier, Précautions à prendre dans l'étude de la parthénogenèse des Oursins.

  Compt. rend., 133, 1901, p. 171-174.
- 41) W. J. Gies, Do spermatozoa contain enzyme having power of causing development of mature ova? Americ. Journ. of Physiol., 6, p. 54 (cit. Centralbl. f. Physiol., 15, 1901, p. 648).
- 42) S. J. Hunter, On the production of artificial parthenogenesis in Arbacia by the use of seawater concentrated by evaporation. Americ. Journ. of Physiol., 6, p. 177 (cit. Centralbl. f. Physiol., 15, 1901, p. 743).
- 43) V. Ariola, La pseudogamia osmotica nel Dentalium. Mitteil. der zool. Station Neapel, 15, 1901, p. 408-412.
- 44) E. W. Wilson, Experimental studies in Cytology I. A cytological study of artificial parthenogenesis. Arch. f. Entwickelungsmech., 12, 1901, p. 529—596 (citiert Zool. Centralbl., 8, p. 851).

### XII. ABSCHNITT.

# Die chemischen Existenzbedingungen wirbelloser Tiere.

### I. Die zur Entwickelung tierischer Organismen notwendigen anorganischen Stoffe.

Die Frage, welche anorganischen Stoffe erforderlich sind, um die Entwickelung tierischer oder pflanzlicher Organismen zu ermöglichen, kann auf analytischem Wege allein nicht beantwortet werden. Denn die Analyse des fertigen Tier- oder Pflanzenleibes vermag nur zu lehren, welche Substanzen beim Aufbau des Organismus Verwendung gefunden haben, nicht aber, welche von denselben auch wirklich unentbehrlich waren.

Die Botaniker haben es frühzeitig gelernt, auf ihrem Gebiete den Weg zu betreten, der hier allein zum Ziele führen kann und Pflanzen auf Medien von bekannter chemischer Zusammensetzung zu kultivieren. Die Ausbildung der Methode der Nährstofflösungen, in denen Keimlinge der verschiedensten Pflanzen zur Entwickelung gebracht wurden, hat es hier ermöglicht, die einschlägigen Fragen mit grosser Präzision zu beantworten.

Viel schwieriger liegen naturgemäss die Verhältnisse für die Tierphysiologen, und so kam es denn, dass die ersten systematischen Versuche, die Methode der Wasserkulturen auch auf die Entwickelung tierischer Organismen anzuwenden, erst in das letzte Decennium des

vergangenen Jahrhunderts fallen.

Es ist das grosse Verdiest von Curt Herbst 74, 76, 92, 97, 114, 132), durch eine Reihe ebenso gründlicher wie mühevoller Untersuchungen, welche vorwiegend die Entwickelung von Seeigellarven betreffen, der Forschung einen neuen Weg gebahnt zu haben, der sich für die physiologische Chemie wohl ebenso aussichtsreich erweisen dürfte, wie für die Entwickelungsmechanik.

Um festzustellen, welche Stoffe zur Entwickelung von Seeigellarven aus befruchteten Eiern unerlässlich sind, bereitete Herbst 97)

künstliches Seewasser von folgender Zusammensetzung:
In je 100 g destillierten Wassers wurden 3 g Natriumchlorid,
0,07 g Kaliumchlorid, 0,26 g Magnesiumsulfat, 0,5 g Magnesiumchlorid
und 0,1 g Calciumsulfat gelöst. Dazu wurde 1 Messerspitze phosphorsauren Kalkes hinzugefügt, gut durchgeschüttelt und das Ungelöste ab-

filtriert. Sodann wurde nach Zusatz einer Messerspitze durch Fällung bereiteten Calciumkarbonats längere Zeit Kohlensäure eingeleitet und wiederum filtriert. Diese Lösung blieb, vor Verdunstung geschützt, 1—2 Stunden lang stehen, um den Ueberschuss von Kohlensäure zu entfernen; dabei schied sich ein Teil des gelösten Calciumkarbonats wieder ab.

In einer so bereiteten Lösung ging die normale Entwickelung befruchteter Eier von Sphärechinus granularis und Echinus microtuberculatus in gleicher Weise vor sich, wie in gewöhnlichem Seewasser\*).

Herbst ging nun in der Weise vor, dass er in den einzelnen Versuchsreihen je eine der Komponenten des künstlichen Seewassers ausschaltete, bezw. durch eine andere ersetzte und nun prüfte, inwieweit die normale Entwickelung der Seeigeleier dadurch modifiziert werde.

Natrium

a) Natrium. Die Versuche mit Ausschaltung des Natriums waren insofern erschwert, als es natürlich nicht anging, das Natriumchlorid einfacht aus dem Salzgemenge wegzulassen; man musste vielmehr die durch den Wegfall des Kochsalzes bedingte sehr hochgradige Abnahme des osmotischen Druckes durch Zusatz einer äquimolekularen Menge eines anderen Neutralsalzes ausgleichen. Als solches wählte Herbst 37 das Magnesiumchlorid. Wie von vornherein zu erwarten war, erwies sich die Anwesenheit des Natriums nicht nur für den Beginn, sondern auch für die weiteren Stadien der Entwickelung als unentbehrlich.

Kalium

b) Kalium. Die Kaliumversuche gestalteten sich sehr einfach, insofern dieses Metall nur in geringen Mengen im Seewasser enthalten ist, daher, ohne die Gesamtkonzentration wesentlich zu ändern, einfach weggelassen werden kann.

Bereits früher hatte J. Löb 71) durch seine Beobachtungen über Regenerationsvorgänge an Tubularien die Unentbehrlichkeit des Kaliums für den normalen Ablauf tierischer Wachstumsvorgänge dargethan: "Die Salzlösung, in welcher Tubularia regenerieren und wachsen soll, muss Kalium und Magnesium enthalten, jedoch darf Kalium nur in geringer Menge in der Lösung enthalten sein. Schon ein Zusatz von 0,33 g Kaliumchlorid zu 100 ccm Seewasser hebt das Wachstum, ein Zusatz von 0,60 g zu 100 ccm Seewasser auch die Regeneration auf."

Natriumchlorid 78 g
Magnesiumchlorid 3 ,,
Kaliumchlorid 5 ,,
Calciumsulfat 3 ,,
100 g

Von diesem Gemenge wurden je 100 g in 3 Litern Wasser gelöst. Die Lösung wurde in den Bassins jeden Tag gewechselt und 6 Stunden täglich durch einen Luftstrom gelüftet. Die mittlere Lebensdauer vom Markte herbeigeschaffter Austern betrug in diesem Medium etwa 5 Wochen (*Perrier* 59).

<sup>\*)</sup> Bereits früher war vielfach künstlich zusammengesetztes Seewasser benutzt worden, um Seetiere in Aquarien des Binnenlandes zu erhalten. In grossem Massstabe geschah dies z. B. in den Austernbassins der Pariser Weltausstellung, wo aus Ersparungsrücksichten von der Herbeischaffung natürlichen Seewassers abgesehen wurde. Es gelangte da ein ziemlich roh zusammengesetztes Salzgemenge zur Anwendung:

Herbst 97) fand, dass sich Seeigeleier in der kaliumfreien Mischung höchstens zu kleinen blastulaförmigen Keimen heranbildeten. Auch für die späteren Entwickelungsstadien, ja sogar noch für die Plutei, erwies sich das Kalium unentbehrlich. Gleiches gilt auch für die Entwickelung der Asteridenlarven (Vertretbarkeit s. u.).

Eine Steigerung des Kaliumgehaltes des Seewassers hat eigentümliche Wachstumsstörungen zur Folge: die Echinuslarven tragen an einem Pole einen langen Wimperschopf, der bei normalen Individuen einer ganz unerheblichen Epithelverdickung aufsitzt. Durch Zusatz von Kaliumchlorid zum Seewasser (zu 4-9 Teilen Seewasser 1 Teil Kaliumchloridlösung 3 %) gelang es Herbst 14), Formen zu züchten, bei denen sich diese Epithelverdickung zu einem Knopfe von absonderlicher Form

umgestaltet hatte\*).

Herbst beobachtete ferner bei Anwendung gewisser Mengenverhältnisse (93 Teile Seewasser + 7 Teile Kaliumchloridlösung 3,7 %), dass die Entwickelung von Seeigellarven in Seewasser mit vermehrtem Kaliumgehalte, was Darmanlage und innere Organisation betrifft, durchaus normal von statten ging. Dagegen war die Bildung des Kalkgerüstes erheblich verzögert und, anscheinend infolge Wegfallens des durch die wachsenden Kalkstäbe gesetzten lokalen Reizes, unterblieb die Formation der für die Pluteusform so charakteristischen Fortsätze, derart, dass sich die Larven schliesslich rund und gedrungen, nicht aber, wie in der Norm, schlank und eckig gestalteten \*\*).

Das Kalium im Seewasser kann weder durch Natrium noch durch Lithium, wohl aber, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, durch Rubidium und Caesium vertreten werden, insofern sich in entsprechend präpariertem künstlichem Seewasser Seeigellarven bis zum Pluteusstadium entwickeln können. Doch bleibt auch in diesen Fällen das Kalkgerüst

rudimentär [Herbst 182)].

c) Calcium. Pouchet und Chabry 54, 55) stellten auf analytischem Calcium Wege fest, dass Seeigeleier keine wesentlichen Kalkmengen enthalten. Daraus folgt, dass die relativ grossen Quantitäten Calcium, die für den Aufbau des Gerüstes der Pluteuslarve erforderlich sind, dem umgebenden Medium entnommen werden müssen.

Die genannten Autoren stellten Versuche über die Entwickelung von Echinidenlarven in Seewasser an, aus dem das Calcium durch oxalsaure Salze ganz oder teilweise beseitigt worden war, und glaubten gefunden zu haben, dass bereits eine Herabminderung des normalen Calciumgehaltes des Seewassers um ½,10 genügt, um die normale Entwickelung des Skelettes zu hindern. Diese Beobachtung erscheint um so auffallender, als der Calciumgehalt verschiedener Meeresregionen ein sehr wechselnder ist. Das Wasser des Atlantischen Oceans, der Nord-

\*) Diese Versuche wurden in Triest ausgeführt. In Neapel gelang es merkwürdigerweise nicht, Formen dieser Art zu züchten, und als Herbst die Versuche einige Jahre später in Triest wiederholte, misslangen sie gleichfalls. Der Autor glaubt Temperaturunterschiede dafür verantwortlich machen zu sollen.

\*\*) Durch Zusatz von Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat zum Seewasser wurden ähnliche Wirkungen erzielt, jedoch auch durch Natriumjodid, Natriumnitrat, Magnesiumsulfat, Rubidiumenhorid und Cäsiumchlorid, derart, dass dieser Effekt keinerfalls als eine en gelicische Keliumpikung angesehen gesten benne

dieser Effekt keinesfalls als eine specifische Kaliumwirkung angesehen werden kann.

see und des Mittelmeeres enthält 1,11-1,50 g Kalk im Liter, dasjenige

des Schwarzen Meeres jedoch nur 0,1-0,4 g.

Auch Versuche mit künstlichem Seewasser, aus dem die Calciumsalze weggelassen worden waren, ergaben, wie man ja natürlich von vornherein erwarten konnte, eine mangelnde Skelettbildung der Seeigellarven. Die Entwickelung der letzteren schritt allerdings teilweise bis zum Pluteusstadium fort; da aber die normale Gestalt des Pluteus. insbesondere die Bildung der Fortsätze, durch das Kalkskelett bedingt wird, konnte schon aus diesem Grunde von einer normalen Entwickelung keine Rede sein. Doch schien sich auch ein störender Einfluss des Kalkmangels auf die innere Organisation der Larven geltend zu machen [Herbst 97)].

Welcher Art dieser Einfluss sein mochte, konnte aus Versuchen an membranlosen Seeigeleiern erschlossen werden: "Durch das Fehlen von Calcium im umgebenden Medium", sagt Herbst 114) in einer späteren Publikation, "wird der Verband der Furchungszellen membranloser Eier der Seeigel derartig aufgelockert, dass die einzelnen Zellen zum Teil sogar durch grössere Zwischenräume voneinander getrennt werden. Trotz dieser gänzlichen Isolation und Auflockerung verläuft aber die Furchung bis zu Ende, ja es tritt sogar Differenzierung in Wimperzellen ein, die, auch wenn sie gänzlich isoliert sind, doch einige Zeit am Leben bleiben und sich munter bewegen. Der Calciummangel wirkt also zunächst nur specifisch auf den Zusammenhalt der Zellen, nicht aber auf die Lebensenergie ein, deren endliches Erlöschen vielleicht überhaupt nicht am Fehlen des Kalkes, sondern vielmehr an der Isolation, an dem Herausreissen aus dem Gesamtorganismus liegt."

Sehr auffällig war auch die Wirkung des Kalkmangels auf die Köpfe von Tubularia mesembryanthemum. Zunächst büssten hier die Tentakeln ihre Kontraktilität ein, dann zerfiel das Ektoderm in einzelne Zellen. Weiter als auf das Ektoderm erstreckte sich aber die

lockernde Wirkung nicht.

Bringt man die in einem kalkfreien Medium durch Lockerung des Zellverbandes entstandenen Gebilde wieder in kalkhaltiges Seewasser zurück, so schliessen sich die Zellen, insoweit sie noch in lockeren Haufen bei einander liegen, wieder aneinander. Es entsteht so ein neuer Epithelverband, gleichviel ob es sich um Furchungs- oder um Larvenzellen handeln mag. "Aus den sekundär zusammengefügten Furchungszellen geht ein einheitlicher Organismus hervor, und die wieder zusammengeschlossenen Zellenverbände der (Seeigel-) Larven können auch dann allen Pluteusorganen den Ursprung geben, wenn bereits viele Zellen ganz aus ihnen ausgetreten sind" [Herbst 114)].

Der Kalkbedarf der in Entwickelung begriffenen Seeigellarven ist so gross, dass das im Seewasser gelöste Calciumkarbonat demselben keineswegs zu genügen vermag, es erscheint vielmehr ausserdem die

Gegenwart eines anderen löslichen Calciumsalzes erforderlich.

Versuche, das Calcium durch Magnesium, Baryum oder Strontium zu ersetzen, fielen negativ aus [Herbst 182)].

Wurden die Magnesiumsalze aus der Mischung d) Magnesium. des künstlichen Seewassers weggelassen und, um die Veränderung des osmotischen Druckes auszugleichen, durch eine äquimolekulare Natrium-

Magnesium

sulfatlösung ersetzt, so konnten sich in einem so gearteten Medium befruchtete Seeigeleier allerdings bis zum Beginne der Plutensbildung entwickeln, doch kam es niemals zur Bildung einer normalen Mundeinsenkung und eines normalen Gerüstes; die Entstehung normaler Pluteus-

larven wurde also in keinem Falle beobachtet (*Herbst*).

Wie erwähnt, hatte  $L\ddot{o}b^{71}$ ) bereits früher die Unentbehrlichkeit des Magnesiums für die Wachstumsvorgänge der Tubularien fest-

gestellt.

e) Eisen. Die auf das Eisen bezüglichen Versuche werden durch den Umstand erschwert, dass die gewöhnlichen käuflichen Chemikalien stets mehr oder minder grosse Eisenmengen enthalten; es dürfen daher bei Versuchen dieser Art nur solche Chemikalien zur Anwendung gelangen, bei deren Darstellung dieser Uebelstand durch besonderc Kautelen vermieden worden ist. Herbst<sup>97, 103</sup>), der sich bei seinen Experimenten der "garantiert reinen" Reagentien der Merck'schen Fabrik in Darmstadt bedient hatte, zog den Schluss, dass das Eisen für die Entwickelung der Echinidenlarven unentbehrlich sei; er wies jedoch später auf gewisse der Methode anhaftende Fehlerquellen hin, die geeignet sein könnten, die Resultate zu trüben.

Eisen

f) Lithium. Die Wachstumsvorgänge der Seeigellarven werden Lithium durch die Gegenwart von Lithiumsalzen in so charakteristischer Weise verändert, dass eine kurze Erörterung der betreffenden Erscheinungen im Zusammenhange mit dem Vorhergehenden am Platze sein dürfte, trotzdem das Lithium als lebenswichtiges Element nicht in Betracht

Befruchtete Seeigeleier entwickeln sich unter der Einwirkung von Lithiumsalzen (z. B. 2,5 ccm LiCl 3,7% + 97,5 ccm Seewasser) in folgender Art: Es entsteht zunächst eine normale, kugelige Blastula; diese streckt sich dann in die Länge und teilt sich durch eine Abschnürung in 2 Abschnitte, die sich blasig erweitern und durch ein Verbindungsstück aneinander gefügt erscheinen. Die eine der Blasen ist dünnwandig, die andere dickwandig. Die letztere entspricht dem Urdarme einer normalen Gastrula. Das Wesentliche des durch die Anwesenheit des Lithiums eingeleiteten abnormen Prozesses besteht darin, dass die Wachstumvorgänge, welche sonst veranlassen, dass der Urdarm sich in das Blastocol hineinstülpt, in entgegengesetztem Sinne erfolgen, derart, dass sich der Urdarm in Form einer Blase (Exogastrula) nach Aussen stülpt. Es geschieht dies infolge Vergrösserung jener Wachstumszone, von der normalerweise die Urdarmbildung ausgeht tumszone, von [*Herbst*<sup>74</sup>, <sup>76</sup>, <sup>92</sup>)].

Lässt man unbefruchtete Seeigeleier erst einige Zeit in der Lithiumlösung verweilen, um sie sodann in normales Seewasser zu übertragen und darin zu befruchten, so kommt es nicht zur Bildung der charakteristischen Wachstumsabnormitäten. Die Larven müssen im Blastulastadium 18-20 Stunden in der Lithiumlösung verweilt haben, um den vorhin geschilderten typischen Entwickelungsgang einzuschlagen\*).

<sup>\*)</sup> Die Aufnahme des Lithiums scheint im wesentlichen erst in der ausgebildeten Blastula zu erfolgen, wo bereits eine Differenzierung in Ekto- und Endo-

Alle untersuchten Lithiumsalze (Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat und organische Salze) brachten in äquimolekularen Lösungen den gleichen Effekt hervor und Herbst 14) nimmt daher an, das Wesentliche der Lithiumwirkung sei in einer osmotischen Druckdifferenz zu suchen: die tierischen Gewebe seien für Lösungen verschiedener Salze in verschiedenem Grade durchgängig. Speciell die Epithelzellen der Echinidenlarven wären zwar für Kalium und Natrium sehr leicht permeabel, nicht aber für Lithiumsalze. Eine durch die letzteren hervorgerufene osmotische Druckdifferenz zwischen der Leibesflüssigkeit der Larven und dem äusseren Medium könne demzufolge nur langsam durch Eintritt des Salzes in den Larvenkörper ausgeglichen werden; die Differenz des osmotischen Druckes wirke als Reiz auf die Zellen und bringe Abänderungen der Wachstumsvorgänge hervor.

In Bezug auf diese Auffassung könnte geltend gemacht werden, dass der Ausgleich des osmotischen Druckes durch die Leibeswand der Echinidenlarven hindurch sich, auch wenn diese für Lithiumionen undurchgängig wäre, durch Wanderung des Wassers prompt vollziehen könnte. Es wäre also dann, strenge genommen, nicht die osmotische Druckdifferenz, sondern eine Wasserverarmung der Leibeszellen als abnormer Wachstumsreiz anzusehen. Jedenfalls aber verdienen die "Lithiumlarven" als klassisches Beispiel einer Abänderung von Wachstumsvorgängen durch eine abweichende chemische Beschaffenheit des umgebenden Mediums ein besonderes Interesse. Auf eine Erörterung der zahlreichen entwickelungsgeschichtlich interessanten morphologischen Einzelnheiten, an denen die Herbst'schen Arbeiten überreich sind, muss hier

natürlich verzichtet werden.

Chlor

g) Chlor. Aus Versuchen mit verschiedenen kombinierten Salzlösungen, wobei meist die 3-prozentige Natriumchloridlösung durch die äquimolekulare Menge von ameisensaurem Natron vertreten wurde, schien zunächst hervorzugehen, dass Chlor für die Entwickelung der Echinideneier unbedingt notwendig sei. In den chlorfreien Mischungen gingen die meisten Eier ungefurcht zugrunde; nur bei wenigen derselben kam es zur Bildung einiger Furchungskugeln [Herbst 97]].

Spätere Versuche von Herbst 182) führten aber zu dem unerwarteten

Spätere Versuche von Herbst 182) führten aber zu dem unerwarteten Ergebnisse, dass Eier von Echinus in Seewasser, in dem Natriumchlorid und Magnesiumchlorid durch die äquimolekularen Mengen Bromnatrium bez. Brommagnesium vertreten ist (statt NaCl 3%): NaBr 5,28%; statt MgCl<sub>2</sub> 0,32: MgBr<sub>2</sub> 0,62), unter günstigen Verhältnissen das Pluteusstadium erreichen können. Auch zeigte es sich, dass sich an Tubulariastämmen, die ihrer Köpfchen beraubt worden waren, in einem solchen Medium unter Umständen vollständige Regeneration vollziehen konnte.

dermzellen sich vollzogen hat; den letzteren dürfte die Fähigkeit, das Lithium zu resorbieren, in besonders hohem Grade zukommen.

Herbst 16) überzeugte sich, dass Larven von Seeigeln aus sehr verdünnten Methylenblaulösungen erst dann grössere Mengen des Farbstoffes aufnehmen, wenn die Endodermbildung bereits begonnen hat; der Urdarm färbt sich dabei am stärksten. Versuche mit in Seewasser gelöstem Fuchsin zeigten, dass dasselbe zwar schon vor der Differenzierung in Ektoderm und Endoderm in einem gewissen Grade aufgenommen werde, dass aber erst die Endodermzellen in höherem Masse befähigt sind, die Resorption zu vollziehen. (Vergl. auch O. Hertwig, Die Zelle und die Gewebe, Jena 1892).

Die Versuche, Chlor durch Jod zu ersetzen, schlugen dagegen insgesamt fehl.

h) Schwefel. Liess Herbst 97) die beiden Sulfate (Magnesium- Schwefel sulfat und Calciumsulfat) aus seinem künstlichen Seewasser weg, so konnte er keine Entwickelung der Seeigellarven über das Gastrulastadium hinaus beobachten. Wurde aber nur eines der beiden Sulfate eliminiert, so kam es zur Bildung von Pluteuslarven. Die genannte Entwickelungshemmung kann unmöglich auf eine Herabminderung des osmotischen Druckes bezogen werden; denn beide Sulfate zusammen bedeuten nur einen Salzgehalt von 0,36%, und durch eine ihrem Wegfalle entsprechende Verdünnung des Seewassers mit destilliertem Wasser erscheint die Entwickelung noch in keiner Weise geschädigt. Daher ist der Schluss berechtigt, dass die Aufnahme von Schwefel für die normale Entwickelung der Seeigellarven unentbehrlich sei. Da der Schwefel einen regelmässigen Bestandteil der Eiweisskörper bildet, ist dies übrigens, streng genommen, selbstverständlich, man müsste denn annehmen, dass in dem Ei bereits der ganze Schwefelvorrat für den Aufbau der gesamten Gewebseiweisskörper des erwachsenen Individuums enthalten sei.

Eine andere Frage ist die, ob der Schwefel dem Organismus notwendigerweise gerade in Form von Sulfaten zugeführt werden müsse. Aus einigen hierauf bezüglichen Versuchen von Herbst 182) ist zu entnehmen, dass das SO4-Ion bis zu einem gewissen Grade durch das  $S_2O_3$ -Ion (in Form von unterschwefeligsaurem Natron Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angegewandt), nicht aber durch das  $SO_3$ -Ion (schwefeligsaures Natron Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) vertreten werden könne. Das äthylschwefelsaure Natron

SO<sub>4</sub>), dessen Lösung keine SO<sub>4</sub>-Ionen enthält, erwies sich, wie

zu erwarten war, zum Ersatze der Sulfate ungeeignet.

Die Versuche, die Sulfate durch die ihnen in chemischer Hinsicht analogen Selenate zu ersetzen, scheiterten an der Giftigkeit der letzteren.

i) Phosphor. Die Eier der Seeigel scheinen soviel Phosphor zu Phosphor enthalten, dass sich dieselben auch in einem phorsphorfreien Medium bis zum Pluteusstadium entwickeln können [Herbst 108)]. Die vermeintliche Unentbehrlichkeit von aussen zugeführten Phosphors für die Entwickelung der Seeigeleier war zuerst durch den Umstand vorgetäuscht worden, dass das vom Experimentator benutzte destillierte Wasser kleine Kupferverunreinigungen enthalten hatte; dieselben waren durch Zusatz von Phosphaten gefällt und so unschädlich gemacht worden, während sie bei Abwesenheit von Phosphaten ihre giftige Wirkung entfalten konnten.

Die normale Entwickelung von Seeigellarven erfordert also jedenfalls die Anwesenheit von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Chlor und Schwefel im umgebenden Medium. Die zum Aufbau des Embryos notwendigen anorganischen Baustoffe sind also im Echinidenei keinesfalls in solchen Mengen vorrätig, dass das Bildungsmaterial bis zu dem Zeitpunkte willkürlicher Nahrungsaufnahme ausreichen könnte; es müssen vielmehr bereits während des Ablaufes der Furchung Materialien

aus dem Seewasser aufgenommen werden, um den normalen Fortgang

des Entwickelungsprozesses zu ermöglichen.

Ob dotterreiche Eier niederer mariner Organismen sich in dieser Hinsicht anders verhalten und ob dieselben in Bezug auf die zum Aufbau des Embryos erforderlichen anorganischen Materialien vielleicht vom Medium unabhängig gestellt sind, müssen spezielle Untersuchungen lehren.

### II. Die Anpassung mariner Organismen an das Süsswasser.

Es ist eine seit altersher bekannte Thatsache, dass die meisten marinen Tiere, in Süsswasser übertragen, alsbald zugrunde gehen. Diese Erscheinung, welche den Naturforschern früherer Jahrhunderte ganz unverständlich schien, da sie nicht einzusehen vermochten, wieso denn das anscheinend so harmlose Süsswasser ein "Gift" für die Fauna des Meeres sein könne, erscheint den modernen Physiologen sozusagen selbstverständlich. Denn man weiss längst, wie empfindlich tierische ebenso wie pflanzliche Zellen selbst gegen geringe Aenderungen des osmotischen Druckes sind, geschweige denn gegen eine so gewaltige Korzentrationsänderung der umgebenden Flüssigkeit, wie sie dem Uebergange von See- zu Süsswasser entspricht. Und was heute das Interesse der Naturforscher mit mehr Recht in Anspruch nehmen kann, ist vielmehr die Frage, wieso es denn überhaupt marine Organismen geben könne, die im Süsswasser zu leben vermögen, ohne der Veränderung des osmotischen Druckes in dem sie umgebenden Medium alsbald zu erliegen.

1. Natürliche Anpassung. Man verfügt über ziemlich zahlreiche Beobachtungen, die sich auf eine natürliche Anpassung mariner Formen an das Leben im Süsswasser beziehen.

Reliktenfauna Es giebt zahlreiche Seen, die sich allmählich vom Meere abgetrennt haben, und deren Wasser durch das stete Zuströmen von Süsswasser im Laufe der Zeiten ganz salzarm geworden ist. Während nun der grösste Teil der marinen Fauna infolge dieser Aenderung des Mediums naturgemäss zugrunde gegangen ist, beobachtet man das Persistieren gewisser Tiertypen, die sich den neuen Lebensbedingungen anzupassen vermochten ("Reliktenfauna"). So findet man in den Schweizer Seen gewisse marine Turbellarien, im Tanganicasee eine Fauna mariner Gastropoden und eine Medusenart; die grossen Binnenseen Schwedens und Nordamerikas enthalten viele Tiertypen der benachbarten Meere; im Gardasee kommen marine Crustaceen vor (Palämon, Telphusa) u. s. w. [vergl. Cuénot 75)].

Die Fauna der Ostsee

Aehnliche Verhältnisse offenbaren sich beim Studium des Tierlebens der Ostsee. Dieselbe präsentiert sich als ein Becken, das einerseits mit dem Meere nur durch einen schmalen Sund in Verbindung steht und andererseits gewaltige Süsswassermengen in sich aufnimmt, daher allmählich immer salzärmer wird. Der Salzgehalt des Oberflächenwassers der Ostsee verringert sich vom Kattegat bis zur Ostgrenze der

Baltsee von  $30^{\circ}/_{00}$  auf  $8^{\circ}/_{00}$ ; in der eigentlichen Ostsee geht der Salzgehalt bis auf  $6^{\circ}/_{00}$  herab, in der Bottensee auf  $6-4^{\circ}/_{00}$  und in der

Bottenwiek auf  $4-0^{\circ}/_{00}$ .

K. Brandt 91) beobachtete nun, dass manche marine Evertebraten sich in der Ostsee einem ausserordentlich niedrigen Salzgehalte anzupassen vermögen. So fand sich Tellina baltica und Balanus improvisus bei einem Salzgehalte von 3,6-3,7% und einige Crustaceen (Pontoporeia, Idotea, Mysis und Jaera) wurden gar bei 1,5-2,2% Salzgehalt angetroffen.

Mit der Anpassung an die neuen Lebensbedingungen gehen hier gewisse morphologische Veränderungen Hand in Hand. So besitzt z. B. Cardium edule, nach Petersen's Angaben, im offenen Wasser des Kattegats stets grosse, weisse Schalen, in den Fjorden mit geringerem Salzgehalte dagegen kleinere, rötliche Gehäuse. Nach Brandt 91) sind die meisten marinen Tiere in der Ostsee kleiner als in der Nordsee. So beträgt z. B. die mittlere Länge von Littorina littorea in der Nordsee 32 mm, in der Kieler Bucht 27 mm; diejenige von Buccinum undatum in der Nordsee 120 mm, in der Kieler Bucht 58 mm, in der Travemünder Bucht 55 mm. Systematische Beobachtungen in dem die Ostsee mit der Nordsee verbindenden Kaiser-Wilhelms-Kanal lehrten, dass die Grösse gleichaltriger Exemplare von Mytilus dem Salzgehalte ihres Fundortes annähernd proportional ist. Achnliches gilt auch für Würmer, Krebse und Mollusken\*) und man wird mit der Annahme kaum fehlgehen, dass es sich in allen diesen Fällen einfach um Verkümmerungserscheinungen handle, die durch die ungünstigen Lebens-

bedingungen hervorgerufen sind \*\*).

Eine andere Kategorie von Beobachtungen bezieht sich auf See- Aufsteigen von tiere, welche in die Flüsse hinauf wanderen. Bekanntlich giebt es eine sectioren in Anzahl von Fischen, wie z. B. die Lachse, welche regelmässig von den Flussmündungen aus stromaufwärts wandern, um zu laichen. doch auch gewisse rein marine Typen vermögen im Süsswasser zu leben. So fand Peters Rochen tief im Inneren von Ostafrika; Haifische wurden im Ganges, im Tigris und im Zambesi angetroffen; auch hat man das Auftreten von Heringen gelegentlich 120 Kilometer von der Odermündung bemerkt. In einem Binnensee bei Padua gelang es, Seefische (Mugil, Labrax) in grossem Massstabe für den Marktbedarf

zu züchten.

<sup>\*)</sup> Vernon\*\*) sammelte sorgfältige Beobachtungen über die Körperdimensionen der Larven von Strongylocentrotus lividus (Seeigel), die in verdünntem Seewasser aufgezogen worden waren.

Bei Zusatz von 50 ccm H<sub>2</sub>O auf einen Liter Seewasser waren die Larven 15,6% grösser als normal.

Bei Zusatz von 25 ccm H,O auf einen Liter Seewasser waren die Larven 9,5% grösser als normal.

Bei Zusatz von 150 ccm H<sub>2</sub>O auf einen Liter Seewasser waren die Larven 4,3% kleiner als normal.

<sup>\*\*)</sup> Johnson und Hall 118) stellten Beobachtungen an einer Krabbenart, Palämonetes an, die sowohl an den atlantischen Küsten als auch in Brackwasser von geringem Salzgehalte lebt, Palämonetes trägt an seinem Rostrum Stacheln von verschiedener Zahl, und es ergab sich, dass die durchschnittliche Zahl derselben um so kleiner ist, je geringer der Salzgehalt des Mediums, in dem die Krabbe lebt.

Jedoch auch in Bezug auf wirbellose Meeresbewohner liegen analoge Beobachtungen vor. So gelangen z. B. Arten der Gattung Palämon in der Schelde bis Antwerpen, und Semper 21) hat sogar beobachtet, dass solche auf den Philippinen in reissenden Gebirgsbächen bis 4000 Fuss über das Meeresniveau emporsteigen. In Ostasien nahm man das Vordringen gewisser mariner Mollusken (z. B. Teredo, Arca, Solenocurtus) in den Flüssen wahr, u. s. w. [vergl. Plateau 7), Cuénot 75].

Von besonderem Interesse aber ist eine hierher gehörige Beobachtung Semper's 21), die auf eine Polypenart (Cordylophora) Bezug hat: "Als ich noch Student war", schreibt Semper 21) in seinem vortrefflichen Buche über die natürlichen Existenzbedingungen der Tiere, "wurde die Cordylophora lacustris nur am Eingange der Flüsse gefunden, welche wenigstens zeitweilig See- oder Brackwasser führen; sie wurde fast gleichzeitig in England und in Belgien entdeckt. Seitdem (1854) ist das Tier an vielen Stellen die Flüsse hinaufgewandert; in der Seine ist es jetzt schon bis Paris und in die Süsswasseraquarien des Jardin des Plantes gedrungen, wo es sehr gemein sein soll. Noch merk-würdiger war sein Wanderleben in der Elbe. Nachdem es in dieser bis Hamburg vorgedrungen war, hat es Besitz genommen von den grossen Wasserleitungsröhren in der Stadt, in denen es, vergesellschaftet mit der bekannten Muschel Dreissenia polymorpha, in so enormen Mengen lebte, dass es die Cirkulation des Wassers in den Röhren hemmte. Der Fall ist um so interessanter, als die Cordylophora ein ganz weiches, zu den Polypen gehörendes Tier ist, das sich trotzdem rasch an eine Verminderung des Salzgehaltes gewöhnen konnte, welche zweifellos eine grosse Menge scheinbar viel stärkerer Tierarten gänzlich zerstören würde."

Es giebt nur einige Tiergruppen, die absolut nicht befähigt scheinen, sich dem Süsswasser anzupassen. Hierher gehören die Brachiopoden, Gephyreen und Cephalopoden; auch die Echinodermen, Tunicaten und Polychäten werden nur sehr selten in salzarmem Wasser angetroffen [Cuénot 75)].

2. Künstliche Anpassung. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den von der Natur vorgezeichneten Vorgang im Laboratorium nachzuahmen und marine Tiere künstlich an die Existenz in salzarmem Wasser

Beispiele

Das erfolgreichste und gleichzeitig älteste Experiment dieser Art Anpassung rührt von Beudant¹) her, dem es gelang, zahlreiche marine Mollusken durch allmählichen Zusatz von Süsswasser zum Seewasser im Laufe von 5 Monaten vollkommen an reines Süsswasser zu gewöhnen, derart, dass diese Seetiere schliesslich gemeinsam mit Teichschnecken leben konnten\*).

Platcau 9) beobachtete, dass marine Crustaceen, die aus Seewasser unmittelbar in Süsswasser übertragen wurden, längstens binnen 9 Stunden unter Abgabe von Salzen zugrunde gingen. Kleine Individuen und solche mit zarten Tegumenten erwiesen sich am wenigsten

<sup>\*)</sup> Der Versuch gelang mit Arten von Patella, Purpura, Arca, Venus, Buccinum, Ostrea, Mytilus u. a., während Fissurella, Pecten, Lima, Donax, Tellina u. a. zugrunde gingen.

widerstandsfähig. Da eine Zuckerlösung vom gleichen specifischen Gewichte wie Seewasser sich für die Tiere gleichfalls verderblich erwies, wurde *Plateau* zu der irrtümlichen Schlussfolgerung verführt, die deletäre Wirkung könne unmöglich durch den Konzentrationsunterschied zwischen Süss- und Seewasser bedingt sein. Der heutige Stand der physikalischen Chemie belehrt uns aber ohne weiteres darüber, dass einer Rohrzuckerlösung, auch wenn sie die gleiche Dichte wie das Seewasser besitzt, infolge des hohen Molekulargewichtes des Kohlehydrates ein relativ niedriger osmotischer Druck eigentümlich ist; es ist daher nicht zu verwundern, dass eine solche Lösung kein geeignetes Medium für das Leben mariner Organismen bildet.

De Varigny 41, 46) hatte fliessendes Seewasser, in dem verschiedene Cölenteraten und Crustaceen gehalten wurden, im Laufe von 5 Wochen soweit verdünnt, dass auf 80 Teile Süsswasser nur mehr 10 Teile Seewasser kamen. Exemplare von Actinia mesembryanthemum und Carcinus maenas vermochten in diesem Medium zu leben. Selbst ein so zart organisiertes Tier wie Beroë ovata vertrug ein kurzdauerndes Verweilen in einem Gemenge gleicher Teile Süss- und Meerwasser.

Eisig 43) sah Capitelliden (Ringelwürmer), wenn sie aus Seein Süsswasser unmittelbar übertragen wurden, sehr schnell infolge Zerstörung der hämoglobinhaltigen Blutscheiben zugrunde gehen. Dagegen gelang es, diese Tiere durch allmähliches Verdünnen des Seewassers im Laufe von 4 Monaten einem Gemenge von 4 Teilen Seewasser auf 10 Teile Süsswasser anzupassen. Dabei stellte es sich heraus, dass die roten Blutkörperchen nach und nach gegenüber dem deletären Einflusse des Seewassers widerstandsfähiger geworden waren (vergl. Abschnitt 1, Kapitel 7).

A. Gruber 47) machte interessante Beobachtungen über Anpassung mariner Protozoen an Süsswasser: "Das Heliozoon Actinophrys lebt bekanntlich sowohl im Süsswasser, als auch im Meere. Die marine Varietät zeichnet sich dadurch aus, dass ihr Plasma dicht, körnig und vakuolenarm ist, während die Actinophrys des süssen Wassers ausserordentlich reich an Vakuolen ist und meist eine schaumige Struktur hat. Gewöhnt man nun eine marine Form allmählich an das Süsswasser, so nimmt ihr Plasma schon nach kurzer Zeit die blasige Beschaffenheit der Süsswasserform an, von welcher sie nicht mehr zu unterscheiden ist. Um sicher zu sein, dass diese Strukturveränderung wirklich auf den Einfluss des Wassers und nicht auf anderen, durch die Isolierung bedingten pathologischen Einflüssen beruhe, machte ich den Gegenbeweis, d. h. ich verwandelte durch allmähliches Zuführen von Salzwasser die Tiere wieder in die marine Actinophrys."

Salzwasser die Tiere wieder in die marine Actinophrys."

Schliesslich sei einer umfangreichen, 70 Arten aus allen Gruppen des Tierreiches umfassenden Versuchsreiche Gogorza's 66) gedacht, der über die Lebensdauer verschiedener mariner Tiere bei unmittelbarer Uebertragung in Süsswasser zahlreiche Daten sammelte. Von besonderem Interesse erscheint die Feststellung, dass alle marinen Tiere dem deletären Einflusse des Süsswassers bei niederer Temperatur (2-3 mal) länger widerstehen, als bei hoher Temperatur. Es steht dies in Uebereinstimmung mit der Auffassung, derzufolge die schädigende Wirkung des Süsswassers sozusagen als eine Funktion des osmotischen Druckes der in den tierischen Geweben enthaltenen Salzlösung anzusehen ist. Eine

Erhöhung der Temperatur hat eine Steigerung des osmotischen Druckes zur Folge und demnach auch eine Erhöhung jener Spannungsdifferenz, deren Ausgleich schliesslich zu einer Aufhebung der vitalen Funktionen führt\*).

### III. Die Anpassung von Süsswassertieren an Salzwasser.

Vorkommen
von
Süsswasserformen im Meere. Auch für die natürliche Ansusswer-passung von Süsswassertieren an die Existenz im Meere fehlt es nicht formen im an Beispielen. Manche grosse Süsswasserflächen, wie z. B. das Kaspische Meer, wurden allmählich durch Seewasser ersetzt und gestalteten sich so zum Schauplatze eines Acclimatisationsversuches im grössten Style. Doch auch Meeresgebiete, die wie z. B. die Ostsee (s. o.) in ihren verschiedenen Regionen einen kontinuierlichen Uebergang vom Süss- zum Meerwasser bilden, sowie auch die Flussmündungen, in denen eine ganz allmähliche Mischung der beiden Wasserarten sich vollzieht, bieten geeignete Bedingungen für Vorgänge dieser Art.

Von den Fischen, welche, wie z. B. der Lachs, einen Teil ihres Lebens im Meere, einen Teil im Süsswasser verbringen, war bereits im vorigen Kapitel die Rede. Gewisse physiologische Eigentümlichkeiten, welche einen schnellen osmotischen Ausgleich zwischen den Körpersäften und dem umgebenden Medium zu verhindern scheinen, ermöglichen manchen Fischen einen brüsken Uebergang aus Süss- in Salzwasser und umgekehrt. Giard\*\*) setzte einen Stichling (Gasterosteus trachurus) aus der Bucht von Wimereux, wo der Salzgehalt des Wassers sehr schwankend ist, 50 Tage hintereinander abwechselnd in Süsswasser und in Meerwasser, ohne dass das Tier dadurch geschädigt wurde.

Wirbellosen Tieren fehlen vielfach solche Einrichtungen, welche sie gegen so gewaltige und schnelle Aenderungen im osmotischen Drucke des umgebenden Mediums schützen könnten. Doch finden sich auch unter ihnen ziemlich zahlreiche Beispiele der vollzogenen Anpassung von Süsswasserformen an die Existenz im Meere †).

Ein besonderes Interesse nehmen u. a. die meerbewohnenden Insekten und Insektenlarven für sich in Anspruch. Slabber beschrieb

<sup>\*)</sup> Davenport (Experimental Morphology I, p. 93—94) berechnete aus den Beobachtungen Gogorza's über die Dauer der Resistenz derselben marinen Tierart gegen Gemenge von Süss- und Seewasser von verschiedener Konzentration, dass die Relation zwischen Resistenz und Konzentration durch den Ausdruck

 $R = e^{K}$  gegeben ist, wo

R die Zeitdauer der Resistenz,

O den osmotischen Druck,

K eine Konstante,

e die Basis des natürlichen Logarithmensystems bedeutet.

<sup>\*\*)</sup> Giard, Compt. rend. Soc. Biol. 52, 1900, p. 46—48.
†) Eine ausführliche Liste von Süsswassertieren, die im Meere leben, findet sich bei Semper, Die natürlichen Existenzbedingungen der Tiere, Anmerkungen p. 277—283.

Fliegenlarven mit pelagischer Lebensweise, und Audouin einen Käfer (Blemus flavescens), der unter ähnlichen Bedingungen, wie die Süsswasserspinne Argyroneta, im Meere lebt. Semper 21) fand verschiedene Spinnen und Insekten, besonders häufig aber eine Wanzenart der Gattung Halobates, im Stillen Ocean oft in grossen Massen an der Oberfläche schwimmend u. s. w.

Auch unter den Mollusken sind meerbewohnende Süsswasserformen nicht selten. Eine Planorbisart wird im Mittelmeer bei Algier gefunden und Carpenter traf eine solche bei Teneriffa in einer Tiefe von 1400 Faden an. Neritina viridis wird in Westindien und Neritina matonia bei Nizza als marine Form beobachtet; der Anodonta begegnet man im Salzsee bei Haarlem, einer Unioart an der Mündung des Brisbaneflusses in Australien im Bereiche der Flut und einigen Süsswassermollusken in der Ostsee.

Die oligochäten Anneliden sind typische Süsswasser- und Landformen, doch hat man einige Arten an der Meeresküste angetroffen; auch findet sich eine Pachydrilusart in den Salzwässern von Kreuznach und Kissingen. In den salzärmeren Teilen der Ostsee begegnet man Hirudineen. Ja sogar die Süsswasser-Crustaceen sind darin durch den Flusskrebs vertreten u. s. w. [vergl. Semper 21], Cuénot 75], Florentin 123].

2. Die Fauna salzreicher Binnenseen. Von besonderem biologischen Interesse sind die in grosser Zahl vorliegenden Beobachtungen über das Tierleben in salzreichen Seen und Tümpeln des Binnenlandes. Namentlich Salztümpel mit mangelhaftem Wasserzufluss, deren Konzentration durch langsame Verdunstung mehr und mehr zunimmt, bieten die denkbar besten natürlichen Bedingungen für die Anpassung von Süsswasserformen an ein salzreiches Medium und diese vollzieht sich in der That in manchen Fällen in einem überraschend hohen Grade. Hat man doch gewisse Tierformen sogar in salzgesättigten Tümpeln lebend angetroffen.

Es kann hier von einer eingehenden Erörterung der faunistischen Litteratur über binnenländische Salzwässer natürlich keine Rede sein. Es möge genügen, darauf hinzuweisen, dass u. a. Schmankewitsch und Butschinsky die russischen, Blanchard die nordafrikanischen, Entz und Daday die ungarischen und Florentin 128) die lothringer Salzseen zum Gegenstande eingehender biologischer Studien gemacht haben.

Aus der Fülle des vorliegenden Materiales mögen hier nur einige physiologisch besonders interessante Momente herausgegriffen werden.

In Lothringen finden sich zahlreiche Salztümpel von verschiedenstem Salzgehalte, deren Fauna *Florentin* <sup>123</sup>) unter der Leitung *Cuénot's* in Nancy einem eingehenden Studium unterzog. So fand er:

Protozoen :	Hyalodiscus limax (Amöbe)	h	oi ainan	n Salzgehalte	von	146 o im I	iter
1 100020611.			or other	I Daile Hair			31001
,,	Podostoma filigerum "		, ,,	19			••
,,	Heteronema (Flagellate)		,, ,,	,,			••
"	Asterosigera Marsalensis (Flage	llate) .	, ,,	••	"	146 ., ,,	**
Turbellarie	: Macrostoma hystrix	,	,, ,,	**	**	18,,	••
••	Gyrodactylus elegans	,	,, ,,	,,	,,	<b>5</b> 0 ,,	••
Nematoden	: Verschiedene Arten	,	,, ,,	,,	"	<b>6</b> 0 .,  ,,	,,
Rotatorien:	Colorus caudatus	,	. ,,	••	,,	35 ., ,,	•••
,,	Brachionus urceolaris	,	,, ,,	**	,,	28 "	,,
**	Diglena permollis			,,	••	0.0	•••

Das Tierleben. in Salztümpeln.

Oligochäten: Nais elinguis	bei e	einem l	Salzgehalt	e von	28 gim I	iter
Crustaceen: Cyclops bicuspidatus (Copepoden)	,,	٠,	"	**		**
" Nitocra palustris ( ,, )	,,	**	**	**		**
Insekten: Stratiomyslarven (Dipteren)	"	,,	"	"	10	30
" Libellenlarven " Acanthoberosus spinosus (Wasserkäfer)	**	"	"	,,,		11
" Acanunoperosus spinosus (wasserkater)	,,,	,,	"	٠,	100 ,, ,,	99

In sehr salzreichen Seen Nordafrikas leben den veränderten Existenzbedingungen angepasste Molluskenformen (Melanien). In salzgesättigten Tümpeln, deren Boden mit Salzkrystallen bedeckt ist, wurde das Vorkommen von Flagellaten (Chlamydomonas Dunali), Artemien (s. u.), Stratiomyslarven, Dytisciden und auch einer Molluskenart (Hydrobia) beobachtet.

Im Toten Meere findet sich bei einem Salzgehalte von 15 bis 42 % kein Tierleben mehr; alle Tiere, die vom Jordan hineingeführt werden, gehen zugrunde, trotzdem sich die Mischung von Süss- und Salzwasser ziemlich allmählich vollzieht.

Ebensowenig beherbergt das sehr salzreiche Wasser des Golfes von Kara-Boghoz im Kaspischen Meere eine Fauna. Nach Reclus erblinden Fische, die durch Strömungen in den Golf hineingeführt werden, infolge der Wirkung der konzentrierten Salzlösung auf die Linse innerhalb einiger Tage [vergl. Cuénot 75].

Man glaubte früher, auch der bekannte Salzsee in Utah sei ohne alles Tierleben. Leidy 11) hat jedoch darin grosse Mengen einer zu den Phyllopoden zählenden Crustaceen-Art, der Artemia salina, gefunden.

Die Artemia salina ist ihrer Konstitution nach dem Leben in Artemia konzentrierten Salzlösungen angepasst. Im Meere wird sie nicht ange-Branchipus troffen, wohl aber in Binnenseen und Tümpeln von höherer Salzkonzen-

Diese Crustacee ist nun durch die hochinteressanten Untersuchungen von Schmankewitsch 14, 16, 17) zu einer gewissen Berühmtheit gelangt. Dieser Forscher beobachtete nämlich, dass man durch künstliche Aufzucht mehrerer aufeinanderfolgender Generationen von Artemia salina im Salzwasser von stufenweise gesteigerter Konzentration Individuen erhält, die in ihren morphologischen Charakteren der als Artemia Mühlhausenii beschriebenen Art entsprechen. Die letztere Form wurde auch im natürlichen Zustande in einem Salzsee der Krim angetroffen. Als nach einem sehr schneereichen Winter das Salzwasser des betreffenden Sees stark verdünnt war, wurden darin viele Uebergangsformen zwischen Artemia salina und Artemia Mühlhausenii gefunden.

Werden dagegen Artemien im Verlaufe mehrerer Generationen in Salzwasser von allmählich abnehmender Konzentration gezüchtet, so nehmen die Individuen mehr und mehr die morphologischen Eigentümlichkeiten der unter dem Namen Branchipus bekannten Gattung an: die Artemien besitzen 8 fusslose Abdominalsegmente, von welchen das letzte ungefähr zweimal länger ist, als das vorhergehende; die Abdominalgabel ist wenig entwickelt und ihre Aeste sind meist konisch oder stilettförmig gestaltet. Der Gattung Branchipus dagegen sind 9 fusslose Segmente eigentümlich, von denen das letzte nicht grösser ist, als das vorletzte; die Abdominalgabel ist hier stark entwickelt und mit plattenartig gestalteten Aesten versehen.

Analoge, wenn auch weniger eklatante Beobachtungen beziehen Formveranderung sich auf Daphnien. Daphnia rectirostris findet sich in Russland so-infolge Ai wohl in Süsswasserbassins als auch in Salzpfützen. Die in einem salz- ein salzreichen Medium aufgewachsenen Individuen unterscheiden sich von den Süsswasserbewohnern immerhin so sehr, dass man sie als eine besondere Varietät ansehen kann. Bezüglich morphologischer Einzelheiten muss hier auf die Originalarbeiten von Schmankewitsch verwiesen werden.

Dass durch das geänderte Medium auch die physikalischen Existenzbedingungen eine weitgehende Aenderung erfahren, geht aus der Beobachtung hervor, dass sich im Spätherbst bei Temperaturen, wo die Süsswassergenerationen längst zugrunde gegangen waren, im Salzwasser noch Daphnien in ungeheuerer Zahl fanden und sich sogar vermehrten.

Schliesslich wäre zu erwähnen, dass, nach Beobachtungen von Bateson 57), Cardium-Varietäten in sehr salzreichen Binnenseen von Centralasien und Egypten gewisse morphologische Eigentümlichkeiten aufweisen, (dünne Schalen, helle Färbung, kleiner Schnabel, Rippen an der Innenseite der Muschel, grosse relative Länge u. dergl.).

Immerhin ist die Zahl der in einem salzreichen Medium variierenden Formen eine sehr beschränkte. Weitaus die meisten Arten leben in dem neuen Medium ohne wesentliche Formveränderung, und wo eine solche vorliegt, mag vielfach nicht die Aenderung des Salzgehaltes die essentielle Ursache derselben sein, sondern die Wirkung der Ernährung und anderer Faktoren [Florentin 123)].

Cuénot 75) glaubt, von dem Ausnahmsfalle der Artemia abgesehen, alle beobachteten morphologischen Veränderungen von Süsswassertieren im Salzwasser einfach als Verkümmerungserscheinungen infolge ver-

schlechterter Lebensbedingungen erklären zu können.

Man wird also dem osmotischen Drucke des umgebenden Mediums, soweit derselbe überhaupt mit dem Leben verträglich ist, keinen allzu grossen Einfluss auf die morphologische Gestaltung tierischer Organismen einräumen können, und jene Zoologen, welche in den äusseren che-mischen und physikalischen Bedingungen besonders mächtige formbestimmende Faktoren sehen wollen, haben, wenigstens in diesem einen Punkte, eine Enttäuschung zu verzeichnen.

3. Künstliche Anpassung von Protozoen an salzreiche Medien. Kunstliche Einzellige, tierische Organismen bilden für Acclimatisationsversuche im Aupassung allgemeinen ein ebenso dankbares wie bequemes Objekt, und speciell Protozoen an erhöhten die Anpassung von Süsswasserprotozoen an salzreiche Medien war wieder-osmotischen
Druck holt der Gegenstand eingehender Untersuchungen.

Die ersten Beobachtungen dieser Art dürften von V. Czcrny<sup>6</sup>) Dieser fand Süsswasseramöben bereits gegen geringe herrühren. Kochsalzmengen sehr empfindlich, derart, dass keine der untersuchten Formen eine Konzentration von 2% aushielt; durch allmähliche Steigerung des Salzgehaltes im umgebenden Medium gelang es aber, die Amöben selbst einer Konzentration von 4 % anzupassen.

Roser 23) fand eine Flagellatenart (Polytoma uvella) selbst gegen geringe Salzkonzentrationen (z. B. gegen den Salzgehalt des Wirbeltierblutes) sehr empfindlich; dabei wurde eine Schrumpfung des Zellinhaltes infolge Wasserentziehung beobachtet. Durch allmähliche Steigerung des Salzgehaltes der Kulturflüssigkeit wurden die Infusorien aber so weit gebracht, dass sie sich, in Blut gezüchtet, stark vermehrten, und Roser spricht die Vermutung aus, dass beim Umzüchten von Mikroorganismen zu Krankheitserregern die Anpassung derselben an den Salzgehalt des

Körpers eine wichtige Rolle spielen dürfte.

Mit derselben Infusorienart experimentierte auch Massart 48, und es ist besonders für solche Physiologen, die nicht müde werden, in allen Naturerscheinungen die "Zweckmässigkeit" zu bewundern, sehr lehrreich, aus seinen Beobachtungen zu entnehmen, dass gerade diese gegen jede Erhöhung des osmotischen Druckes besonders empfindlichen Organismen von konzentrierten Lösungen aller Art (z. B. Rohrzucker 20%) Glycerin 10%, Fleischextrakt 10%, Kaliumacetat 10%, Kaliumkarbonat 10%) mit unwiderstehlicher Gewalt angezogen worden, um alsbald bei Berührung mit denselben der Plasmolyse anheimzufallen\*). (Vergl. auch oben: "Ernährung der Protozoen; Chemotaxis").

Durch allmähliche Erhöhung des Salzgehaltes der Kulturflüssigkeit gelang es Massart 48) Infusorien (Glaucoma, Vorticella, Chilodon u. a) derart an koncentrierte Salzlösungen zu gewöhnen, dass sie schliesslich in Kaliumnitrat- und Natriumchloridsolutionen von 8-10fach über das ursprüngliche Maximum gesteigertem osmotischem Drucke zu exi-

stieren vermochten.

Henneguy 65) experimentierte an einer in salzreichen Tümpeln einheimischen Infusorienart (Fabrea salina). Er hielt die Tiere in einer Salzlösung, deren Konzentration durch allmähliche Verdunstung des Wassers mehr und mehr gesteigert wurde und fand sie noch am Leben, als sich bereits Krystalle am Boden des Gefässes abgesetzt hatten und die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Salzkruste bedeckt war. Bedenkt man, dass viele lösliche Eiweisskörper des Tierleibes durch Sättigung ihrer Lösungen mit Kochsalz gefällt werden, so muss dieser Grad von Anpassung höchst wunderbar erscheinen.

Balbiani 106) wandte auf Infusorien eine Methode an, welche jenem Verfahren nachgebildet ist, dessen sich de Vries bediente, um den osmotischen Druck der Inhaltsflüssigkeit von Pflanzenzellen festzustellen. Plasinolyse Bekanntlich löst sich bei diesen letzteren, sobald der osmotische Druck

Plasmorbyse des umgebenden Mediums denjenigen der Zellflüssigkeit übersteigt, infolge Wasserentziehung das Protoplasma von der Zellwand ab und man kann, wenn man feststellt, bei welcher Salzkonzentration diese "Plasmolyse" erfolgt, einen Schluss auf den osmotischen Druck des Zellsaftes ziehen. Bei nicht eingekapselten Infusorien kann nun allerdings wegen Fehlens eines der pflanzlichen Zellwand entsprechend differenzierten Tegumentgebildes, von einer Plasmolyse nicht gesprochen werden. Die Wasserentziehung infolge gesteigerter Salzkonzentration der Umgebung äussert sich vielmehr einfach in einer Schrumpfung des Zellleibes, wofür Balbiani die Bezeichnung Plasmorhyse (von πλάσμα und bvods, Falte, abgeleitet) vorschlägt.

<sup>\*)</sup> Massart <sup>48</sup>) konstatierte auf Grund vieler, mit zahlreichen Infusorienarten ausgeführter Versuche, dass die Protozoen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen konzentrierte Salzlösungen in 2 Kategorieen zerfallen. Die grosse Mehrzahl von Protozoen flieht vor den Zonen erhöhter Konzentration, während eine Minderzahl von Arten sich nicht zurückzieht und der Plasmolyse anheimfällt. Zur letzteren Kategorie gehören z. B. Colpoda cucullus, Coleps hirtus, Vorticella nebulifera und fasciculata. Polytoma uvella, Euglena viridis, Chlamydococcus pluvialis, Cryptomonas ovata.

Balbiani stellte nun durch systematische Versuchsreihen fest, dass eine Kochsalzlösung von 0,3% dem Zellinhalte von Paramäcien isotonisch ist; diese Salzkonzentration ist nämlich die höchste, bei der noch keine Plasmorhyse beobachtet wurde und die Vitalität der Infusorien in keiner Weise beeinträchtigt schien. Bei Anwendung einer Kochsalzlösung von nur ein wenig höherer Konzentration (z. B. 0,34 %) bemerkt man bereits Schrumpfung. Jedoch auch bei stärkerer Salz-wirkung, solange die Tierchen, am Boden des Gefässes liegend, noch schwache Bewegungen ausführen, kann man Erholung eintreten sehen, wenn man die Infusorien in reines Wasser überträgt; die durch die Schrumpfung bedingten Unebenheiten der Körperoberfläche gleichen sich dann allmählich aus, und die Beweglichkeit stellt sich wieder ein. Nur die pulsierenden Vakuolen, deren Bewegungsmechanismus tiefer geschädigt scheint, nehmen ihre rhythmische Thätigkeit nicht wieder auf.

Es bestehen übrigens zwischen den Paramäcien aus derselben Kultur weitgehende individuelle Verschiedenheiten; so geht z. B. ein Teil derselben bei einem Salzgehalte von 0,4-0,5 % zugrunde, während sich der Rest acclimatisiert, und zwar offenbar dadurch, dass der osmotische Druck der Zellflüssigkeit durch Salzaufnahme gesteigert wird. Werden Paramäcien in einer Kulturfüssigkeit, die 0,5 % Kochsalz enthält, toxische wirkung gezüchtet, so vertragen sie dann auch einen Salzgehalt von 0,9 % ganz gut, verschieder für die in Süsswasser aufgezogenen Individuen absolut tödlich ist. Ideungen als Die Anpassung von Infusorien an salzreiche Medien vollzieht sich, des osmoden sorgfältigen Beobachtungen des Japaners Yasuda 99, 112) zufolge, in der Art, dass die infolge Schrumpfung entstandenen Falten der Cuti-

der Art, dass die infolge Schrumpfung entstandenen Falten der Cuticularoberfläche sich nach einiger Zeit ausgleichen, während zahlreichere und grössere Vakuolen bemerkbar werden. Yasuda stellte für einige Infusorienarten fest, welches die Maximalkonzentration verschiedener Elektrolyten und Nichtelektrolyten sei, welche mit dem Leben eben noch verträglich ist, und dabei zeigte es sich, dass isotonische Lösungen der betreffenden Substanzen einen annähernd gleichen physiologischen Effekt entfalten, und dass also die toxische Wirkung derselben, wie ja zu erwarten war, eine Funktion des osmotischen Druckes ist\*).

\*) Yasuda 99, 112) stellte als Maximalkonzentrationen, denen sich Infusorien anzupassen vermögen, fest:

	Milchzucker %/0	Rohrzucker °/0	Trauben- zucker °/.	Glycerin %,0	MgSO, %	KNO, %	NaNO, %	KCI %	NaCl %	NH,CI %
Für Euglena viridis " Chilomonas paramācium " Mallomonas " Colpidium colpoda " Paramācium caudatum	17 8 9 10 8	15 7 7 8 7	11 6 6 7 5	6 4 4 5 3	6 3 3,4 5 2,4	2,4 2 1,5 2	2 1,2 2,6 2 1,2	2,8 2 1,4 1,6 1	1,8 1 1,5 1,5 1,5	1,4 0,6 0,8 1 0,5

Berechnet man z. B. mit Bezug auf Euglena jene Konzentrationen, welche einer  $15\,^\circ$ , igen Rohrzuckerlösung äquimolekular sind, so ergiebt sich eine annähernde Uebereinstimmung in den Zahlenreihen:

Milchzucker Rohrzucker Trauben-zucker Glycerin MgSO<sub>4</sub> KNO<sub>8</sub> NaNO<sub>8</sub> KCl NaCl NH<sub>4</sub>Cl  $4^{\circ}/_{\circ} \qquad 5,3^{\circ}/_{\circ} \qquad 3^{\circ}/_{\circ} \qquad 2,5^{\circ}/_{\circ} \ 2,2^{\circ}/_{\circ} \ 1,7^{\circ}/_{\circ} \ 1,6^{\circ}/_{\circ}$ 15,8% 15% 7,9%

Einen höheren Grad von Anpassung als *Yasuda* erzielte, wie schliesslich erwähnt werden möge, *Florentin* <sup>128</sup>), der gewisse Süsswasserinfusorien (Hyalodiscus, Cyclidium, Loxophyllum und Anisonema) im Laufe von 15 Monaten an eine Kochsalzlösung von 2,9 % gewöhnte.

Immerhin ist die Widerstandsfähigkeit von Infusorien gegen erhöhten osmotischen Druck unvergleichlich geringer, wie diejenige gewisser niederer pflanzlicher Organismen. So verträgt z. B. Aspergillus niger eine Traubenzuckerkonzentration von 53%, Penicillium glaucum gar eine solche von 55% [Eschenhagen\*)].

4. Künstliche Anpassung von Metazoen an erhöhten osmotischen Druck. Beudant<sup>1</sup>) (1816), von dessen erfolgreichen Versuchen, marine Mollusken an die Existenz im Süsswasser zu gewöhnen, oben die Rede Mollusken war, führte auch mit ebensoviel Glück das gegenteilige Experiment aus, indem er, durch allmählichen Zusatz von Kochsalz zum Süsswasser, Süsswassermollusken (Lymnäus, Planorbis, Paludina) einer Konzen-

\*) Reinkultur von Protozoen. Bei Versuchen von dieser und ähnlicher Art ergiebt sich die Notwendigkeit, Reinkulturen von Protozoen anzulegen, um stets von einheitlichem Materiale ausgehen zu können. Es dürfte nicht überflüssig sein, diesem Vorgange einige Worte zu widmen.

Reinkulturen von Paramäcien stellt man in der Weise her, dass man einen Tropfen einer diese Infusorien enthaltenden Flüssigkeit auf eine Glasplatte bringt und dann mit Hülfe einer Lupe und Pipette einzelne Individuen zu isolieren trachtet, was bei der relativen Grösse dieser Art möglich ist. Diese Individuen bringt man dann in einzelne Tropfen eines Blätterinfuses, die auf einer Glasplatte verteilt sind. In der feuchten Kammer entwickeln sich nun bald in den Tropfen mehr oder weniger zahlreiche und kräftige Paramäcienfamilien. Man wählt die jenigen aus, welche am besten entwickelt scheinen und bringt dieselben in ein verschliessbares Gefäss mit Wasser, in das man oben her ein mit Fäden zusammengeschnürtes Bündel zerschnittener Blätter hineinhängen lässt. Die Maceration derselben dient den sich stark vermehrenden Infusorien zur Nahrung und man behält so eine klare Kulturflüssigkeit, in der man mit Hülfe der Lupe ganz gut die einzelnen Tierchen unterscheiden kann [Balbiani 106]].

Ueber die Zusammensetzung zweckmässiger Nährböden liegen zahlreiche Angaben vor. Einige Beispiele mögen hier Platz finden: Ein Quantum von 30-40 g Heu oder Stroh wird mit einem Liter Wasser ausgekocht, das Filtrat mit soviel Agar-Agar gekocht, dass man eine  $1-1^{1}/_{2}^{0}/_{0}$  Lösung erhält und diese mit Soda versetzt, bis sie gegen Lackmus alkalisch reagiert; die Flüssigkeit wird schliesslich in passende Gefässe eingefüllt und dann sterilisiert (Schardinger, Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk., 1. Abtl., 19, 1896, p. 538-545).

Zumstein <sup>111</sup>) empfiehlt als ausgezeichnete Kulturflüssigkeit für Protozoen eine folgendermassen zusammengesetzte Nährlösung: Pepton. puriss. Grübler 0,5, Traubenzucker 0,5, Citronensäure 0,2, Magnesiumsulfat 0,02, Kaliumphosphat 0,05, Wasser 100 Teile.

Im übrigen dürfte es genügen, auf eine Reihe einschlägiger Publikationen zu verweisen:

Crivelli und Maggi, Sulla produzione delle Amibe. Rendic. R. Istitut. Lombardo (2) III, 1891, p. 367—375 und IV, p. 198—203. — M. Ogata, Ueber die Reinkultur gewisser Protozoen (Infusorien). Centralbl. f. Bakter., 14, 1893, p. 165—169. — Gorini, Die Kultur der Amöben auf festem Substrat, ibid., 19, 1896, p. 785. — Celli, dto., ibid., 19, p. 536—538. — Beyerinck, Kulturversuche mit Amöben auf festen Substraten, ibid., 19, p. 257—267 und 21, p. 101—102. — Casagrandi und Barbagallo, Ueber die Kultur von Amöben, ibid., 21, p. 579—589. — Tischutkin. Ueber Agar-Agarkulturen einiger Algen und Amöben, ibid., 2. Abtl., 3, p. 183—188—M. Schubert, Züchtung der Amöben auf festen Nährböden. Hygien. Rundschau. 1897, p. 72—76. — P. Frosch, Zur Frage der Reinzüchtung der Amöben. Centralbl. f. Bakter., 21, p. 926—932. — Tsujitani, Ueber die Reinkultur von Amöben, ibid. 24, p. 666 etc. (cit. Baumgarten, Jahresber. f. pathogen. Mikroorg., 12 u. 13).

tration von 4 % anpasste, also einem Medium, dessen Salzgehalt denjenigen des Seewassers übersteigt. (Dagegen vertrugen sämtliche Süsswassermuscheln keine höhere Konzentration als 2 % Natriumchlorid).

Geradezu überraschend war aber das Ergebnis einer dritten Ver-

suchsreihe Beudant's 1): durch allmählichen Zusatz von Kochsalz zu Seewasser konnten zahlreiche marine Mollusken einem Salzgehalte von nicht weniger als 31% angepasst werden, also einer Konzentration, die von der Sättigung nicht mehr allzu weit entfernt ist (100 Teile Wasser lösen bei 0° etwa 36 Teile Kochsalz).

Uebrigens führten Versuche von Aucapitaine 3) zu der merkwürdigen Wahrnehmung, dass viele Landmollusken (z. B. Cyclostoma, Clausilia, Pupa, Achatina) auch ohne vorherige Anpassung eine Submersion in Seewasser in der Dauer von 14 Tagen vertragen können. Dagegen gehen Süsswassercrustaceen bei unmittelbarer Uebertragung Articulaten in Seewasser schnell zugrunde [Plateau]]; während dies wiederum bei vielen anderen Articulaten (Coleopteren und Hemipteren des Süsswassers) nicht der Fall ist [Plateau<sup>9</sup>), Florentin<sup>123</sup>)], und zwar anscheinend aus dem Grunde, weil bei diesen der osmotische Austausch zwischen Körperflüssigkeit und äusserem Medium durch die Chitindecken ausserordentlich erschwert ist. Vermochte doch Frédéricq Dytisciden einen Monat lang in starken Curare- und Strychninlösungen zu halten, ohne dass die Gifte zu den lebenswichtigen Organen Zutritt gefunden

Sehr interessant ist eine Wahrnehmung Plateau's 9) an Asellus aquaticus: Wurde diese Süsswasserassel einem sehr langsamen Uebergange von Süsswasser zu Seewasser ausgesetzt, so zeigte es sich, dass eine neue, während der Acclimatisation produzierte Generation eine höhere Resistenz gegen die schädigende Wirkung des Seewassers besass, als die gewöhnlichen Individuen.

Aeltere Physiologen waren, wie schon erwähnt, geneigt, in der deletären Wirkung des Seewassers auf Süsswassertiere den Effekt eines rätselhaften specifischen Giftes zu sehen, und es bedurfte der Autorität Paul Bert's 8, 12), um diesen Irrtum definitiv aus der Welt zu schaffen und zu zeigen, dass der Kochsalzgehalt des Seewassers vollauf genügt, um jene Wirkung rein physikalisch zu erklären.

P. Bert 36) gelang es ferner, gegen Salz sehr empfindliche Daphnienformen allmählich einer Kochsalzlösung von  $1,24^{\,0}/_{0}$  anzupassen und zu zeigen, dass für solche acclimatisierte Individuen dann Süsswasser ein "Gift" ist. Die rein physikalische Natur der Salzwirkung wird auch in hübscher Weise durch neue Daphnienversuche von Warren 126) illustriert, aus denen hervorgeht, dass die Salzwirkung ceteris paribus um so deletärer erscheint, je mehr der osmotische Druck durch Erhöhung der Temperatur gesteigert wird. Vermag ja doch, im Sinne der modernen kinetischen Anschauungen, eine Erhöhung der Temperatur ebensowohl wie der Konzentration die Zahl der in der Zeiteinheit gegen die Oberfläche des Tierkörpers anprallenden Moleküle zu erhöhen. (Vergl. oben die Beobachtungen über Daphnien in Salztümpeln.)

Von besonderem physiologischen Interesse sind die Beobachtungen ration von J. Lob 71) über den Einfluss einer erhöhten, bezw. verminderten bei den Salzkonzentration des umgebenden Mediums auf die Wachstumsvor- Tubularien gänge bei Tubularien: "Das Wachstum und die Regeneration bei

Tubularien ist wie bei Pflanzen von der Wasseraufnahme abhängig in dem Sinne, dass durch eine verstärkte Wasseraufnahme der Zuwachs verstärkt, während er durch eine Herabsetzung der Wasserzufuhr vermindert wird. Im Seewasser mit 5,1% Salzgehalt ist das Längenwachstum der Tubularien fast Null, während noch Polypenbildung stattfindet; bei einem Salzgehalt von etwa 5,4 % ist auch jede Regeneration der Polypen unmöglich. Mit abnehmender Konzentration des Seewassers nimmt auch das Längenwachstum kontinuierlich zu, bis es bei einem Salzgehalt von etwa 2,5 % sein Maximum erreicht. Von da nimmt es bei noch weiterer Verringerung der Konzentration rapid ab, und bei einer Konzentration von 1,3% findet weder mehr Regeneration noch Wachstum statt."

Schliesslich sei erwähnt, dass es Tiere giebt, wie z. B. Cercarien, die gegen erhöhten osmotischen Druck so empfindlich sind, dass bereits eine Kochsalzlösung von 0,65 %, also eine sogen. "physiologische" Kochsalzlösung, ihnen gegenüber eine ausgesprochene Giftwirkung entfalten soll\*) [Perroncito 32)]. Als Gegenstück dazu sei die kolossale Resistenz Hochgradige von Ascariseiern gegen Salzlösungen (NaCl oder CaCl<sub>2</sub> 15-30%) erwähnt, die offenbar dadurch bedingt ist, dass einerseits die Eihüllen Ascariscier als sehr vollkommene semipermeable Membranen wirken und den Salzteilchen das Eindringen verwehren und dass andererseits ein hoher, innerhalb des Eies herrschender osmotischer Druck es erst sehr spät zur Plasmolyse infolge Wasserentziehung durch das äussere Medium kommen lässt [Bataillon 121)]. Nach Vernon 127) sind im allgemeinen befruchtete Eier niederer Tiere in einem früheren Entwickelungsstadium gegen eine Veränderung des Salzgehaltes empfindlicher als in einer späteren Periode.

## IV. Die Einwirkung toxischer Agentien auf niedere Organismen.

Eine Erörterung aller jener Erfahrungsthatsachen, die auf die Beeinflussung niederer Organismen durch toxische Agentien Bezug haben, liegt weit ausserhalb des Rahmens dieses Buches. Hat sich doch jener Teil der Physiologie, der sich mit der Einwirkung chemischer Agentien auf die Funktionen des Tierkörpers beschäftigt, während der letzten Decennien zu einer umfassenden und wichtigen Disciplin ausgebildet, deren Umfang täglich durch neue Beobachtungen physikalischer, chemischer und morphologischer Art erweitert wird; und schon längst hat man, ebenso wie auf anderen Gebieten der Physiologie, auch in der Toxikologie aufgehört, das Studium der Erscheinungen willkürlich auf das Gebiet der Wirbeltiere einzuschränken.

So kann denn hier naturgemäss keine Rede davon sein, die Toxikologie der niederen Organismen, wenn auch noch so flüchtig, abhandeln zu wollen. Es sollen hier nur gewisse Beobachtungsthatsachen Raum finden, die eine natürliche Ergänzung des in den vorhergehenden

<sup>\*)</sup> Es ist nicht recht einzusehen, wie die parasitischen Cercarien in den tierischen Geweben existieren sollten, wenn ihre Empfindlichkeit gegen schwache Salzlösungen wirklich eine so excessive wäre.

Kapiteln über die chemischen Existenzbedingungen wirbelloser Tiere mitgeteilten bilden.

a) Säuren. Mineralsäuren sind für einzellige tierische Organismen in hohem Grade giftig. Bokorny 88) sah Infusorien in Schwefelsäure 0,02 %, Salzsäure 0,02 % und in schwefeliger Säure 0,05 % bald absterben. Jennings 95) beobachtete bei Paramäcien eine ans Unglaubliche grenzende Reaktionsfähigkeit gegenüber Säuren, insofern Schwefelsäure ½,1000 % bereits eine ausgesprochene chemotaktische Wirkung äusserte. Garrey 118), der auf Anregung Löb's die Einwirkung verschiedener Elektrolyten auf Infusorien untersuchte, brachte eine Chilomonaskultur in eine flache Kammer, deren Wand an einer Stelle von der Einmündung eines kleinen Kanales durchbrochen war, um der zu untersuchenden Lösung Zutritt zu gewähren. War die in die Kammer hineindiffundierende Substanz für die Infusorien einigermassen unzuträglich, so gab sich dies dem Beobachter dadurch zu erkennen, dass sich die Infusorien von den Stellen zu grosser Konzentration zurückzogen und so einen hellen Hof um die Einmündungsstelle bildeten. Gelegentlich der Anwendung von Mineralsäuren wurde nun bereits bei ½,1000 Normallösungen dieser Effekt beobachtet.

Viel harmloser erwiesen sich dagegen die organischen Säuren. Zumstein  $^{111}$ ) sah Euglenen in Nährlösungen, die  $1-2\,^{\circ}/_{0}$  freier Citrouensäure enthielten, auf das beste gedeihen und sogar auch in 4-prozentigen Lösungen ziemlich gut fortkommen; Weinsäure  $0.5-1\,^{\circ}/_{0}$  erwies sich allerdings als weniger günstig und Oxalsäure  $0.2\,^{\circ}/_{0}$  als ungünstig.

Ein bemerkenswertes Beispiel für Anpassung an besondere Lebensbedingungen bietet das Essigälchen (Angillula aceti), das in Essigsäure 6  $^{0}/_{0}$  gedeiht, jedoch auch noch bei einer Konzentration von  $13 \frac{1}{2} {^{0}}/_{0}$ 

zu leben vermag [Henneberg 120)].

Die ausserordentlich resistenten Ascarideneier, die durch sehr vollkommene semipermeable Membranen geschützt sind (s. d. vorige Kapitel) vermögen sich in Schwefelsäure  $^1/_5$   $^0/_0$  und in Essigsäure  $^1/_3$   $^0/_0$  zu entwickeln [Bataillon  $^{121}$ )]. Ausgebildete Würmer scheinen sich aber im allgemeinen keiner besonderen Immunität gegenüber Säuren zu erfreuen. So wird Distomum hepaticum von Schwefelsäure 0,01  $^0/_0$  innerhalb einiger Stunden getötet [Winsauer  $^{108}$ )]; auch sind Rotiferen in Schwefelsäure 0,015  $^0/_0$  oder Salzsäure 0,002  $^0/_0$  nicht mehr existenzfähig [Smith  $^{15}$ )].

Der Flusskrebs vermag auffallenderweise in Schwefelsäure 0,1% 10—12 Stunden zu leben und in Essigsäure 2% etwa ½ Tag lang anscheinend intakt zu bleiben. Der deletäre Effekt einer stärkeren Säure äussert sich hier zunächst in einer auffallenden Muskelwirkung. Die Zusammenziehung der Scherenmuskeln erscheint erschwert und jeder Versuch, dieselben in Thätigkeit zu setzen, hat eine minutenlang anhaltende Kontraktur zur Folge [Richet 20]. Es liegt nahe, diese Erscheinung mit der beginnenden, durch Fällung der Muskeleiweisskörper

bedingten Säurestarre in Zusammenhang zu bringen.

b) Alkalien. Was zunächst das Verhalten von Protozoen gegen- Alkalien über alkalischen Lösungen betrifft, wäre zunächst der interessanten Anpassungsversuche von *Hafkine* 60) zu gedenken. Dieser Forscher

Säuren

setzte einer Flüssigkeit, in der sich, neben Exemplaren von Chilomonas, Paramäcien befanden, allmählich kleine Mengen von Kaliumkarbonat zu, bis er zu einem Punkte gelangte, wo die Paramäcien fast sämmtlich abgestorben waren, während Chilomonas noch ganz gut gedieh und sich dem alkalischen Medium angepasst hatte. Er versetzte sodann eine andere Chilomonaskultur mit gerade soviel Alkali, dass sämtliche Bewohner derselben abstarben, brachte von dieser Flüssigkeit einen Tropfen auf den Objektträger und rechts und links daneben einen Tropfen einerseits von einer nativen, andererseits von der vorerwähnten alkalihaltigen Chilomonaskultur und verband die 3 Tropfen durch Flüssigkeitsfäden. Es war nun höchst lehrreich, unter dem Mikroskope zu beobachten, wie die Infusorien aus der alkalischen Kultur in den centralen Tropfen ohne Widerstreben und ohne Schädigung hineinwanderten, während die Insassen der normalen Süsswasserkultur das grösste Widerstreben zeigten, sich dem alkalischen Medium zu nähern und wenn sie durch die Diffusionsströmung doch hineingezogen wurden, alsbald gingen.

J.  $L\ddot{o}b^{105}$ ) machte die bemerkenswerte Wahrnehmung, dass die Lebensdauer von Infusorien durch sehr geringe Alkalimengen (NaOH  $^{1}/_{1200}$ — $^{1}/_{1600}$   $^{0}/_{0}$ ) sehr wesentlich verlängert werde und dass ein solches Medium geeignet sei, die deletäre Wirkung gewisser Gifte (z. B.

Cyankalium, Atropin) abzuschwächen\*).

Ammoniak bringt nach Bokorny<sup>87, 88</sup>) noch in einer Lösung 1:5000 Paramäcien zum Absterben, während eine Lösung 1:10 000 nicht mehr absolut tödlich wirkt. Bei Paramäcien, die in einem solchen Medium weiterlebten, wurde die Bildung zahlreicher, grosser Vakuolen beobachtet.

Die Resistenz höher organisierter Tiere gegenüber Alkalien ist eine sehr verschiedene. Die Mehrzahl der niederen Tiere wird durch eine 0,1-prozentige Lösung von Kali- oder Natronlauge schnell getötet, während die ausserordentlich widerstandsfähigen, der Existenz im Darmsafte angepassten Ascariden in Natronlauge  $2^{\circ}/_{\circ}$  20 Minuten, in Natriumkarbonat  $5-6^{\circ}/_{\circ}$  etwa 6 Stunden zu leben vermögen  $[L\bar{\nu}w^{73}]$ .

Der Flusskrebs ist nach Richet 20) gegen Alkalien ziemlich empfindlich, insbesondere gegen Ammoniak. Eine Lösung von 0,05% tötet einen Krebs innerhalb weniger Minuten, eine solche von 0,005% innerhalb 12 Stunden.

Ein Beispiel merkwürdiger Anpassung an ein alkalisches Medium bietet nach  $L\ddot{o}w^{18}$ ) das Tierleben des Oweus Lake in Californien. Im Wasser dieses Sees, das neben 2,3% Kochsalz noch 2,4% Natriumkarbonat enthält, finden sich neben einigen Infusorienarten verschiedene Copepoden und ausserdem ungeheure Mengen von Larven einer Fliegenart (Ephydra) [vergl. auch Brewer\*)].

Alkalimetalle c) Metalle. Unter den Metallen sind naturgemäss diejenigen, welche und alkalische normale Bestandteile des Tierkörpers und des Süss- und Meerwassers sind, die ungiftigsten, also in erster Linie die Alkalimetalle und die alkalischen Erden.

<sup>\*)</sup> Es sei hier einer anderen Beobachtung von  $L\ddot{o}b^{104}$ ) gedacht, derzufolge die Entwickelung von Seeigeleiern durch sehr geringe Alkalimengen (1½—2 ccm NaOH + 100 ccm Seewasser) beschleunigt wird.

Coutance 27) hat festgestellt, dass Natriumsalze, wie ja zu erwarten war, für marine Mollusken am indifferentesten sind und dass die Kaliumsalze weniger geeignet erscheinen, das Leben derselben zu erhalten, als

die Magnesiumverbindungen.

In hohem Grade überraschend ist aber die Wahrnehmung von J. Löb 122), dass reine Kochsalzlösungen lebenden Organismen gegenüber ausgesprochene Giftwirkungen entfalten können. Der Fisch Fundulus kann nicht nur in destilliertem Wasser eine Zeit lang leben. sondern er verträgt auch einen Zusatz von 5% Kochsalz zum Seewasser. Es ist nun sehr interessant, dass dieses besonders resistente und über eine grosse Accommodationsfähigkeit verfügende Tier in reiner Kochsalzlösung zugrunde geht. Man braucht der Lösung aber nur etwas Kalium- und Calciumsalz hinzuzufügen, um in derselben Exemplare von Fundulus beliebig lang halten zu können. Aehnliches gilt für eine Medusenart (Gonionemus), die durch eine reine Kochsalzlösung schnell getötet wird, während sie in einer solchen, die etwas Kalium und Calcium enthält, ihre Schwimmbewegungen lange Zeit fortsetzt. Hierher gehört auch eine Beobachtung von Coutance 27), derzufolge Natriumchlorid bei Gegenwart von Magnesiumsalzen geeigneter erscheint, das Leben mariner Mollusken zu erhalten als reine Kochsalzlösung.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich der Schluss, dass, abgesehen vom osmotischen Druck, auch ein bestimmtes Verhältnis der Salze im umgebenden Medium für den normalen Ablauf der Lebensvor-

gange erforderlich sei\*).

Von der merkwürdigen Beeinflussung der Entwickelung der Seeigellarven durch die Gegenwart von Lithium war schon oben gelegentlich der Erörterung der Herbst'schen Versuche ausführlich die Rede. Balbiani 106) beobachtete, dass Paramäcien, wenn das ihnen adäquate Kochsalz (0,3%) in der Kulturflüssigkeit durch die äquimolekulare Menge Lithiumchlorid ersetzt wurde, während der ersten Stunden keineswegs affiziert schienen; nach einiger Zeit gingen sie aber unter Zerfall ihrer Leibessubstanz doch zugrunde.

Ganz unvergleichlich grösser ist aber die Giftigkeit der eiweiss- schwerfällenden Schwermetalle. Nach Binz 5) wirkt Zinksulfat, Zinkchlorid und Kupfersulfat 1 % giftig auf Paramäcien, und Bokorny 88 sah Infusorien noch in Quecksilberchlorid 0,002 %, Silbernitrat 0,002 % und Zinksulfat 0,01 % innerhalb eines Tages zugrunde gehen, womit auch die Beobachtungen von Davenport und Neal 98) übereinstimmen.

Während Distomum hepaticum in Quecksilberchlorid 1 % sehr schnell abstirbt [Winsauer 108)], kann Ascaris darin 1 Stunde lang aushalten [von Schröder 87] und sind Ankylostomumlarven diesem Gifte gegenüber ausserordentlich viel resistenter als pathogene Mikroorganismen [Lambinet 138)].

Im Gegensatz dazu sind manche andere Würmer gegen Schwermetalle ganz excessiv empfindlich, derart, dass z. B. Tubifex rivulorum durch die Gegenwart minimalster Kupfermengen im Wasser zum Zerfall gebracht wird. Dieser Umstand gab zu der Meinung Anlass, das destillierte

<sup>\*)</sup> Recht instruktiv ist eine Beobachtung von Lillie 186) an Arenicolalarven: Während in reiner kochsalzfreier Magnesiumchlorid- oder Calciumchloridlösung die Muskelbewegungen aufgehoben erscheinen, geht die Bewegung der Cilien darin noch weiter vor sich.

Wasser wirke als Gift auf diese Organismen ein [Ringer 77, 78], Sainsbury 77) und Phear 78)], während es sich nachher herausstellte, dass winzige, vom Destillationsapparate herrührende Kupfermengen als das toxische

Agens zu betrachten seien [Locke 79), Ringer 94)].

Wie weit aber andererseits die Immunität von Würmern gegen Metallgifte gehen kann, lehrt eine Beobachtung von Hogg 81), der in einem Haufen von Abfällen eines Bleiwerkes Regenwürmer mit einem ganz exorbitanten Bleigehalte fand. Berechnet man auf Grund der Angaben Darwin's die Menge bleihaltiger Erde, welche den Organismus eines solchen Regenwurms passiert hat, so ergiebt sich, dass ein Mensch, der in gleichem Masse gegen Bleivergiftung immun wäre, im Laufe eines Jahres das 10facht seines Körpergewichtes an Blei verschlingen und davon etwa 1 Pfund seinem Organismus einverleiben könnte.

Eine interessante Untersuchung über die künstliche Anpassung niederer Organismen an Metallgifte rührt von Davenport und *Neal* 98) her. Diese Forscher fanden, dass Stentoren, die 2 Tage lang in einer Quecksilberchloridlösung von 0,00005  $^{0}/_{0}$  gehalten worden waren, der tödlichen Wirkung einer Lösung von 0,001% 4mal länger

widerstanden, als gewöhnliche Individuen.

Phosphor, Arsen

d) Phosphor und Arsen. Phosphor vermag bereits in einer Verdünnung 1:50000 Infusorien zu schädigen\*), dagegen ist das Arsen für einzellige Organismen kein Gift; erst bei höherer Differenzierung des Protoplasmas zu Organen tritt die spezifische Wirkung der Arsenverbindungen in Erscheinung. Während aus den Versuchen von Nencki und Sieber hervorgeht, dass ein Kaninchen, das auf etwa 1000 Teile seines Körpers nur 0,01 Teile arsensaures Kali erhielt, zugrunde geht, vermögen Infusorien und Insektenlarven in einer 100fach konzentrierteren Lösung ungeschädigt weiterzuleben. — Bombyxeier vermögen selbst eine 10-prozentige Lösung von arsensaurem Kali zu vertragen.

·Cyanderivate

e) Cyanwasserstoff. Infusorien sind sehr empfindlich gegen Blausäure und ihre Salze. Die meisten derselben werden von Blausäure  $0,1^{0}/_{0}$  [ $L\ddot{o}w^{29}$ )] oder von Cyankalium  $0,02-0,05^{0}/_{0}$  [ $Balbiani^{106}$ )] schnell getötet, während Ascaris 75 Minuten lang einer 3-prozentigen Lösung zu widerstehen vermag. Durch Cyankalium schwer geschädigte Infusorien können sich noch erholen, wenn man sie in reines Wasser zurückbringt. CN

Während das Dicyan für Wirbeltiere weit weniger giftig ist,

als die Blausäure, gilt für niedere Tiere das Umgekehrte. Lösungen 1:100 000 erweisen sich nach Löw für Infusorien, kleine Krebse und Würmer noch als tödlich.

Alkohole

f) Alkohole. Aethylalkohol 1% wird selbst von empfindlichen Infusorien längere Zeit vertragen (Löw), ebenso Methylalkohol 0,1 %, Propylalkohol 0,1%, Amylalkohol 0,1 [Bokorny 88]]. Ostracoden vertragen gar 72 Stunden lang die Einwirkung von Propylalkohol 1%. ferner 20 Stunden diejenige von Methylalkohol 3%. Ans Unglaubliche

<sup>\*)</sup> Vergl. Lindemann's Mitteilung über die Wirkung des Phosphors auf Cephalopoden. Ziegler's Beiträge 27.

grenzt die Resistenz der Eier von Ascariden und gewisser Schildläuse (Diaspinen) gegen äussere Einflüsse. Die ersteren vermögen sich in Aethylalkohol 50% zu entwickeln; bezüglich der letzteren bemerkt Reh 116): "Wie es möglich ist, dass Schildläuse auf Aststücken ein zweistündiges Eintauchen in 90 % Alkohol ertragen können, ist mir nicht verständlich; doch ist an der Thatsache nicht zu zweifeln."

Die Giftigkeit der aromatischen Alkohole, wie Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon gegenüber einzelligen Organismen ist, wie

ja allgemein bekannt, eine hochgradige.

g) Alkaloide. Zahlreiche Untersucher beschäftigten sich mit der Alkaloide Frage der Giftwirkung von Alkaloiden auf Protozoen. Binz 5) fand Chinin 1:10000 Infusorien gegenüber wirksam, während sich Morphin 1:60 und Strychnin 1:100 interessanterweise noch ungiftig erwies, und es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Heilwirkung des erstgenannten Alkaloids bei Malaria auf der deletären Wirkung desselben auf die krankheitserregenden Plasmodien beruht. Rossbach 10) fand Veratrin und Atropin Ciliaten gegenüber giftig; Charpentier 35) konstatierte die tödliche Wirkung von Cocain 1:100 000, Atropin 1:2000 und Strychnin 1:5000 in Bezug auf die Infusoriengattung Zygoselmis und Schürmeyer 64) machte unter R. Hertwig's Leitung die Wirkung verschiedener Alkaloide auf einzellige Wesen zum Gegenstande eingehender Studien. Bokorny 88) fand Curare 0,02 %, Muscarin 0,02 % und Morphin 0,1 % für Protozoen kaum giftig, die in Chinin 0,01 % ihre Bewegungen fast augenblicklich einstellen und Grethe 89) konstatierte die tödliche Wirkung zahlreicher Chinolin-, Chinaldin-, Cinchoninderivate etc. auf Paramäcien in Verdünnungen 1:5000 bis 1:25000 u. s. w. u. s. w.

Von besonderem physiologischen Interesse ist eine unter Tappeiner's Leitung ausgeführte Untersuchung von Raab 124), welche die Giftwirkung fluorescierender Stoffe auf Infusorien zum Gegenstande hat. Eine

Lösung von Acridin  $(C_6H_4 \bigcirc C_6H_4)$  vermag in der Verdünnung

1:20 000 Paramäcien erst zu töten, wenn sie von Lichtwellen getroffen wird, und zwar von solchen, welche geeignet sind, Fluorescenz zu erzeugen. Offenbar handelt es sich dabei um eine Umsetzuug der kinetischen Energie des Lichtes in chemische Energie.

Hinsichtlich der Einwirkung von Alkaloiden auf höher organisierte wirbellose Tiere mögen nur einige wenige Beispiele hier

Platz finden.

Nach Yung 19) werden Crustaceen von Curare und Digitalis in ganz analoger Weise affiziert wie Wirbeltiere; dagegen gelang es nie, mit Hülfe von Atropin eine tödliche Vergiftung zu erzielen. Langlois und Varigny 50) vermissten bei Beobachtungen an Carcinus maenas die krampferregende Wirkung des Strychnins. Nach Greenwood 58) wird der toxische Effekt des Nikotins in Bezug auf niedere Organismen durch den Entwickelungsgrad des Nervensystems bedingt, derart, dass z. B. eine Amöbe in einer Lösung von 0,1 % einige Zeit zu leben vermag, während eine Sepiola, die man in eine Lösung von 0,005 % bringt, fast augenblicklich zugrunde geht, und (nach Raulin 69) 1/1000 mg genügt, um ein Insekt zu töten. Nikolski und Dogiel 68) fanden manche Tiere

gegen Curare anscheinend immun, einfach, weil das Gift die Tegumente nicht zu passieren vermag, und Yung stellte fest, dass man Cephalopoden eine grosse Strychnindosis ohne Schaden unter die Haut spritzen kann, weil die Resorption vom subkutanen Gewebe aus bei diesen Tieren äusserst langsam von statten geht, während sie von den Kiemen aus mit der grössten Schnelligkeit erfolgt. Ein Distomum verträgt nach Winsauer 108) stundenlang die Einwirkung einer Chininlösung 1:1000, während Planarien bereits bei einer Verdünnung 1:100 000 zugrunde gehen u. s. w.

Die mitgeteilten Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, wie weitgehende Differenzen in dem Verhalten verschiedener Organismen gegenüber toxischen Agentien bestehen und um darauf hinzuweisen, dass sich einem eingehenden Studium der physiologischen und chemischen Faktoren, welche diesen Verschiedenheiten zugrunde liegen, ein unabseh-

bares Arbeitsfeld darbietet.

## Litteratur.

1) F. S. Beudant, Sur la possibilité de faire vivre des Mollusques d'eau douce dans les eaux salées et des Mollusques marins dans les eaux douces. Ann. de Chimie et de Phys. (2), 2, 1816, p. 32-41 (Extrait d'un Mémoir lu à l'Institut le 13. Mars 1816).

2) A. v. Bezold, Untersuchungen über die Verteilung von Wasser, organischer Materie und anorganischen Verbindungen im Tierreiche. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie,

8, 1857, p. 517—524.

3) H. Aucapitaine, Expériences sur la persistance de la vie dans quelques Mollusques terrestres soumis à l'action des eaux marines. Revue et Mag. de Zoologie (2), 16, 1864, p. 130-135.
4) W. H. Brewer, On life in hot and saline waters in California. American Journal of

Science, 41, 1866, p. 393.

5) C. Bins, Wirkung antiseptischer Stoffe auf Infusorien von Pflanzenjauche. Centralbl. f. d. med. Wissensch., 1867, p. 305-308.

6) V. Czerny, Einige Beobachtungen an Amoben. Arch. f. mikr. Anat., 5, 1869, p. 158 **— 166.** 

7) F. Plateau, Recherches sur les Crustacés d'eau douce de Belgique. Mém. publiés par l'Acad. de Belgique, 35, 1870, p. 60-64.

8) P. Bert, Sur les phénomènes et les causes de la mort des animaux d'eau douce que l'on plonge dans l'eau de mer. Compt. rend., 73, 1871, p. 382-385, 464-467.

9) F. Plateau, Recherches physico-chimiques sur les Articules aquatiques. Mem. de l'Acad. de Belgique, 36, 1871. Vergl. auch: Compt. rend., Juli 1871.

- 10) Rossbach, Die rhythmischen Bewegungserscheinungen der einfachsten Organismen und ihr Verhalten gegen physikalische Agentien und Arzneimittel. Verhandl. der physikmediz. Gesellschaft Würzburg, Neue Folge II, 1872, p. 179-242.
- 11) Leidy, On Artemia from Salt-Lake Utah. Proc. of the Acad. of Nat. Science Philadelphia, 6. July 1872, p. 164-166.
- 12) P. Bert, La mort des animaux d'eau douce que l'on immerge dans l'eau de mer. Compt. rend. Soc. Biol., 23, 1873, p. 59-61.
- 13) C. Semper, Ueber die Wachstumsbedingungen von Lymnäus stagnalis. Arb. aus dem zool. Institut zu Würzburg, Bd. 1, 1874 (cit. nach Varigny, Journ. d'Anat. et de Physiol., 30, p. 148 ff.).
- 14) W. Schmankewitsch, Ueber das Verhältnis der Artemia salina Milne-Edwards zur Artemia Mülhausenii Milne-Edwards und dem Genus Branchipus. Zeitschrift für wissensch. Zoologie, Supplbd., 25, 1875, p. 103—116.
  15) F. H. Smith, On animal life in water containing free Acids. Mem. of the litterary

and philosophical Society of Manchester (3), 5, 1876, p. 185-191.

- 16) W. Schmankewitsch, Zur Kenntnis des Einflusses der äusseren Lebensbedingungen auf die Organisation der Tiere. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, 29, 1877, p. 429-494. 17) — Ueber den Zusammenhang der Salzseeform Diselmis Dunalii mit den Süsswasser-
- monaden. Ueber Artemisia Mühlhausenii aus dem Sakki'schen Salzsee. Zeitschrift f. wissensch. Zool., 28, 1877, p. 400-402. Protokoll der Versammlung russischer Naturforscher, Sept. 1876.

- (8) O. Loew, Lieutenant Wheeler's Expedition durch das südliche Californien im Jahre 1875. Petermann's geographische Mitteilungen, 23, 1877, p. 134-137.
- 19) E. Yung, De l'action des principaux poisons sur les Crustaces. Compt. rend., 89, 1879, p. 183-184.
- 20) Ch. Richet, De l'influence des milieux alcalins ou acides sur la vie des écrevisses. Compt. rend., 90, 1880, p. 1166.
- 21) C. Semper, Die natürlichen Existenzbedingungen der Tiere. Internat, wiss. Bibliothek, 39-40, 1880, p. 173-195, 277-282.
- 22) E. Yung, De l'influence des milieux alcalins ou acides sur les Céphalopodes. Compt. rend., 91, 1880, p. 439-440 (Zool. Station Neapel).
- 23) K. Roser, Beiträge zur Biologie niederster Organismen. Marburg 1881, G. Elwerts Buchhandlung (cit. Kosmos, 9, 1881, p. 475-476).
- 24) E. Yung, Recherches expérimentales sur l'action des poisons chez les Céphalopodes. Mitteil, a. d. zool. Station Neapel, 3, 1882, p. 100-120. Vergl. auch: Compt. rend., 91, 1880, p. 338-339.
- 25) L. Frédéricq, Influence du milieu extérieur sur la composition saline du sang chez quelques animaux aquatiques. Bull. de l'Acad. de Belgique (3), 4, 1882, p. 209 \_\_212.
- 26) K. Möbius, Zool. Anzeiger, 1882, p. 586 (cit. Krukenberg, Vergl. Studien, 2. Reihe,
- 4. Abt., p. 4).

  27) H. A. Coutance, Action biologique des sels de l'eau de mer ou point de vue de l'entretient des animaux marins. Bull, de la Soc, d'Acclim, (3), 10, p. 98-106. American Naturalist, 17, 1883, p. 1079-1080.
- 28) F. Plateau, Influence de l'eau de mer sur les animaux d'eau douce et de l'eau douce sur les animaux marins. Compt. rend., 97, 1883, p. 467-469 (cit. Journ. of the Roy. Micr. Soc. (2), 3, p. 633).
- 29) O. Löw, Sind Arsenverbindungen Gifte für pflanzliches Protoplasma? Pflüger's Archiv f. Physiol., 32, 1883, p. 112.
- 30) P. Bert, Sur la cause de la mort des animaux d'eau douce, qu'on plonge dans l'eau de mer et réciproquement. Compt. rend., 97, 1883, p. 133-136 (citiert Journ. of the Roy. Micr. Soc. (2), 3, p. 632).
- 31) L. Frédéricq, Composition saline du sang et des tissus des animaux marins. Livre jubilaire de la Soc. de médecine de Gand, 1884, p. 9.
- 32) Perroncito, Action du chlorure de sodium sur les Cercaires etc. Arch. ital. de Biol., 6, 1884, p. 154-156.
- 33) G. Pennetier, Nouvelles expériences sur la résistance vitale des anguillules de la mielle. Compt. rend. de l'Assoc. française pour l'Avancement des Sciences, 12, 1884, p. 572-575. 34) Stahl, Zur Biologie der Myxomyceten. Botan. Zeitung, 1884, p. 155-156, 161-167.
- 35) A. Charpentier, Action de la cocaine et d'autres Alcaloïdes sur certains Infusoires à Chlorophylle. Compt. rend. Soc. Biol. (8), 2, 1885, p. 183—184.
- 36) P. Bert, Animaux d'eau douce dans l'eau de mer. Animaux d'eau de mer dans l'eau desalée. - Animaux d'eau de mer dans l'eau sursalée. Compt. rend. Soc.
- Biol. (8), 2, 1885, p. 525-527.

  37) W. v. Schröder, Ueber die Wirkung einiger Gifte auf Ascariden. Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol., 19, 1885, p. 290-309.
- 38) L. Frédéricq, Composition saline du sang et des tissus des animaux. Livre jubil. publié par la Soc. de Méd. de Gand, 1885, p. 273—279.
- 39) Influence du milieu ambiant sur la composition du sang des animaux aquatiques. Arch. de Zool. (2), 3, 1885, p. XXXIV.
- 40) Krukenberg, Die Beeinflussung des Salzgehaltes der lebenden Gewebselemente durch den Salzgehalt der Umgebung. — Der Wasseraustritt aus der Gallertscheibe der Medusen. Vergl. Studien. 2. Reihe, 4. Abt., 1887, p. 1-58.
- 41) de Varigny, Beitrag zum Studium des Einflusses des süssen Wassers auf die Seetiere. Centralbl. f. Physiol., I, 1887, p. 566-568.
- 42) Note sur l'action de l'eau douce, de la chaleur et de quelques poisons sur le Beroë ovatus. Compt. rend. Soc. Biol. (3), 4, 1887, p. 61-63.
- 43) H. Eisig, Ueber die Gewöhnung von Capitella capitata an das Leben im Stisswasser. Monographie der Capitelliden (Fauna und Flora des Golfes von Neapel), 1887, p. 798-801.
- 44) Thomson, Synthetic summary of the influence of the environment upon the organism. Proc. Roy. Physic. Soc. Edinburgh, 9, 1888, p. 446-449 (cit. Zool. Jahresber.,
- 45) O. Loew, Physiologische Notizen über Formaldehyd. Sitzungsber. der Gesellschaft für Morphol. u. Physiol., 4, p. 40, München 1888.

- 46) de Varigny, Versuche an Beroë ovata, Aurelia aurita und an Paguriden. Biolog. Centralbl., 7, 1888, p. 127-128.
- 47) A. Gruber, Biologische Studien an Protozoën. Biol. Centralbl., 9, 1889, p. 22.
- 48) J. Massart, Sensibilité et adaptation des organismes à la concentration des solutions salines. Arch. de Biol., 9, 1889, p. 515-570.
- 49) de Varigny, Sur l'action de quelques convulsivants (Strychnine, Brucine et Picrotoxine) sur le Carcinus maenas. Compt. rend. Soc. Biol., 41, 1889, p. 195-197.
- 50) P. Langlois u. H. de Varigny, De l'action de quelques convulsivants de la serie cinchonique sur le Carcinus maenas. Ibid., 1889, p. 219-221.
- 51) V. Graber, Ueber die Empfindlichkeit einiger Meertiere gegen Riechstoffe. Biolog. Centralbl., 8, 1889, p. 743-754. 52) R. Irvine u. G. S. Woodhead, Proc. roy. Soc. Edinburgh, 16, 1889, p. 350.
- 53) J. Paneth, Ueber das Verhalten von Infusorien gegen Wasserstoffsuperoxyd. Centralbl. f. Physiol., 1889, p. 377-380.
- 54) G. Pouchet u. L. Chabry, Sur le développement des Larves d'Oursins dans l'eau de mer privée de chaux. Compt. rend. Soc. Biol., 41, p. 17-20. Auch: Compt. rend., 108, 1889, p. 196-198.
- 55) L'eau de mer artificielle comme agent térotogénique. Journ. de l'Anat. et de la Physiol., 25, 1889, p. 298-307.
- 56) L. Frédéricq, La lutte pour l'existence chez les animaux marins. Paris, J. B. Baillière, 1889 (cit. Cuénot, Influence du milieu, p. 172).
- 57) W. Bateson, On some variations of Cardium edule, apparently correlated to the condition of life. Proc. roy. Soc. London, 46, 1889, p. 204-211. Vergl. auch: Phil. Transactions London, 180, 1889.
- 58) M. Greenwood, On the action of Nicotin upon certain invertebrates. Journ. of Physiol., 11, 1890, p. 573-605. Vergl. auch: Biol. Centralbl., 11, p. 534-538 (Lendenfeld).
- 59) E. Perrier, De l'emploi de l'eau de mer artificielle pour la conservation des animaux marins et en particulier des Huîtres dans les grands Aquarium. Compt. rend., 110, 1890, p. 1076-1077.
- 60) W. M. Hafkine, Recherches sur l'adaptation au milieu chez les Infusoires et les Bactéries. Contribution à l'étude de l'immunité. (Aus dem Institut Pasteur. Laboratorium Metschnikoff.) Ann. de l'Inst. Pasteur, 4, 1890, p. 363-379.
- 61) P. Frazer, The persistence of plant and animal life under changing conditions of environment. Americ. Naturalist, 24, 1890, p. 517-529.
- 62) B. Hofer, Ueber die lähmende Wirkung des Hydroxylamins auf die kontraktilen Elemente. Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie, 7, 1890, p. 318-326 (cit. Davenport, I, p. 15).
- 63) W. Nikolski u. J. Dogiel, Zur Lehre über die physiologische Wirkung des Curare. Pflüger's Archiv f. Physiol., 47, 1890, p. 68-115.
- 64) C. B. Schurmeyer, Ueber den Einfluss ausserer Agentien auf einzellige Wesen. Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch., 24, 1890, p. 422 ff.
- 65) L. F. Henneguy, Sur un Infusoire héterotriche, Fabrea salina. Ann. de Micrographie, 3, 1890—1891, p. 118—135.
- 66) J. Gogorza, Influencia del aqua dulce en los animales marinos. Ann. Soc. España, H. N., Tomo 20, p. 220-270 (citiert Zool, Jahresber., 1891 und Davenport, Experimental Morphology, I, p. 81 ff.).
- 67) E. Voit u. Weinland, Ueber den wechselnden Wassergehalt der Schnecken. Sitzungsber. der Gesellsch. f. Morphol. u. Physiol. in München, 7, 1891, p. 159-164.
- 68) B. Danilewski, Ueber die physiologische Wirkung des Cocains auf wirbellose Tiere. Pfluger's Archiv f. Physiol., 51, 1892. p. 446-464.
- 69) J. Raulin, Action des diverses substances toxiques sur le Bombyx mori. Compt. rend., 114, 1892, p. 1289-1291.
- 70) A. Railliet, Observations sur la résistance vitale des embryons de quelques Nématodes. Compt. rend. Soc. Biol., 44, 1892, p. 703-704.
- 71) J. Löb, Untersuchungen zur physiologischen Morphologie der Tiere. II. Organbildung und Wachstum. Würzburg 1892, p. 42-79.
- 72) A. Locard, L'influence des milieux sur le développement des Mollusques. (Mém. presenté à la Société d'Agriculture et d'Histoire naturelle etc. Lyon.) Lyon, Imprimerie Pitrat aîné, 1892 (cit. Varigny, Revue scientif., 51, 1893, p. 644 und Zool. Jahresber., 1892, Moll. 20).
- 73) O. Löw, Natürliches System der Giftwirkungen. München 1893 (cit. Bokorny, s. u.l.
- 74) C. Herbst, Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss der veränderten chemischen Zusammensetzung des umgebenden Mediums auf die Entwickelung der Tiere. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 55, 1893, p. 446-518.

- 75) L. Cuénot, L'influence du milieu sur les animaux. Paris, Gauthier-Villars, 1894, p. 58 ff.
- 76) C. Herbst, Experimentelle Untersuchungen etc. II. Teil. Weiteres über die morphologische Wirkung der Lithiumsalze und ihre theoretische Bedeutung. Mitteil. d. zool. Station Neapel, 11, 1895, p. 136-220.
- 77) S. Ringer and H. Sainsbury, The action of Potassium-, Sodium- and Calciumsalts on Tubifex rivulorum. Journ. of Physiol., 16, p. 1—9.
- 78) and A. G. Phear, The influence of saline media on Tubifex rivulorum. Journ. of Physioi., 17, p. XXIII—XXVII. Proc. of the physiol. Society, 1895, 16. March.
- 79) F. S. Locke, On a supposed action of destilled water as such on certain animal orga-
- nisms. Journ. of Physiol., 18, 1895, p. 319—331.

  80) de Varigny, Recherche sur le nanisme expérimental. Contribution à l'étude de l'influence du milieu sur les organismes. Journ. de l'Anat. et de la Physiol., 30, 1895, p. 147 ff.
- 81) T. W. Hogg, Immunity of some low forms of life from lead poisoning. Chem. News, 71, 1895, p. 223-224.
- 82) E. Perroncito u. Bosso, Versuche über die Lebensfähigkeit der Bremsenlarven (Gastrophilus equi) im Magen der Einhufer. Arch. f. Tierheilk., 21, 1895, p. 160-167.
- 831 H. M. Vernon, The effect of environment on the development of Echinodermlarvae.

  (Aus der zool. Station Neapel.) Phil. Transactions, 186 B, 1895, p. 577-632.
- 84) The respiratory exchange of the lower marine Invertebrates. Journ. of Physiol., 19, 1895, p. 48-50.
- 85) M. Tsukamoto, On the poisonous action of Alcohol upon different organisms. Journ. Coll. Science Japan, 7, 1895, p. 269-281 (cit. Davenport, Experim. Morphol., I, p. 11).
- 86) K. Brandt, Ueber die Ursache des geringen specifischen Gewichtes der Vakuolenflüssigkeit bei Meerestieren. Biol. Centralbl., 15, 1895, p. 855—859.
  87) Th. Bokorny, Einige vergleichende Versuche über das Verhalten von Pflanzen und
- niederen Tieren gegen basische Stoffe. Pflüger's Archiv f. Physiol., 59, 1895, p. 557-562.
- 88) Vergleichende Studien über die Giftwirkung verschiedener chemischer Substanzen
- bei Algen und Infusorien. Pflüger's Archiv f. Physiol., 64, 1896, p. 262-312. 89) G. Grethe, Ueber die Wirkung verschiedener Chininderivate auf Infusorien. (Aus d. pharmakol. Inst. München.) Deutsches Arch. f. klin. Medizin, 56, 1895, p. 189 -201.
- 90) M. Miyoshi, Physiologische Studien über Ciliaten. The Botanical Magazine Tokyo, 11, 1896, p. 45 (cit. Yasuda, s. u., p. 107).
- 911 K. Brandt, Die Fauna der Ostsee, insbesondere die der Kieler Bucht. Verhandl. der deutschen zoologischen Gesellschaft auf der 7. Jahresversammlung in Kiel, 1897, p. 10-34.
- 92) C. Herbst, Experimentelle Untersuchungen etc. III. Ueber das Ineinandergreifen von normaler Gastrulation und Lithiumentwickelung. IV. Die formative Wirkung des Lithiums auf befruchtete Eier von Asterias glacialis. V. Ueber die Unterdrückung von Entwickelungsprozessen (Wirkung von Kalium rhodanatum und Natrium butyricum). VI. Ueber den Einfluss einiger anderer organischer Salze. Archiv f. Entwickelungsmechanik, 2, 1895, p. 455-516.
- 93) C. B. Davenport and H. V. Neal, On the acclimatization of organisms to poisonous
- chemical substances. Ibid., 2, 1896, p. 564-583.

  94) S. Ringer, The action of destilled water on Tubifex. Journ. of Physiol., 22, p. XIV

  —XV. Proc. of the Physiol. Society, 1897, 11. Dec.
- 95) C. B. Davenport, The role of water in growth. Occasional papers of the Boston Society of National History, 28, 1897, p. 73-81 (cit. Zool. Record, 1897).
- 961 Experimental Morphology, I, 1897—1899, p. 1—96; II, p. 293—349. 97) C. Herbst, Ueber die zur Entwickelung der Seeigellarven notwendigen anorganischen Stoffe, ihre Rolle und ihre Vertretbarkeit. I. Teil. Die zur Entwickelung notwendigen anorganischen Stoffe. Archiv f. Entwickelungsmech., 5, 1897, p. 649 -793.
- 98) H. S. Jennings, Reactions to chemical, osmotic and mechanical stimuli in the ciliate Infusoria. Journ. of Physiol., 21, 1897, p. 258-322.
- 99) Atsuchi Yasuda, On the accommodation of some infusoria to the solution of certain substances in various concentrations (Vorl. Mitteil.). Annotationes Zoologicae Japonenses Tokyo, I, p. 23-29 und Botanical Magazine Tokyo, 1897 (citiert Zool. Jahresber., Protozoen, 6, 1897).
- 100) J. F. Heymans, Das Bromäthyl als Anaestheticum bei Cephalopoden. Arch. de Pharmacodynamie, 3, p. 374-380 (cit. Jahresber. f. Tierchemie, 27, 1897, p. 506).

- 101) F. Bottazzi, Sur la pression osmotique de quelques sécrétions glandulaires d'Invertébrés marins. Arch. ital. de Biol., 28, 1897, p. 77—80.
- 102) H. Gadeau de Kerville, Expériences physiologiques sur le Dytiscus marginalis. Bull.
   Soc. Entomol. de France, 1897 (cit. Zool. Jahresber., 1897).
   103) C. Herbst, Ueber zwei Fehlerquellen beim Nachweis der Unentbehrlichkeit von Phos-
- 103) C. Herbst, Ueber zwei Fehlerquellen beim Nachweis der Unentbehrlichkeit von Phosphor und Eisen für die Entwickelung der Seeigellarven. Arch. f. Entwickelungsmechanik, 7, 1898, p. 486-516 (cit. Zool. Centralbl., 6, p. 49-50).
- 104) J. Löb, Ueber den Einfluss von Alkalien und Säuren auf die embryonale Entwickelung des Wachstums. Ibid., 7, 1898, p. 631—641 (cit. Journ. of the Roy. Mic. Soc., 1899, p. 492).
- 105) Ueber die physiologische Wirkung von Alkalien und Säuren in starker Verdünnung. Pflüger's Archiv f. Physiol., 73, 1898, p. 422-426 (cit. Centralbl. f. Physiol., 12, p. 702).
- 106) E. G. Balbiani, Études sur l'action des sels sur les Infusoires. Arch. d'Anat. mic..
   2, p. 518—600, Paris 1898.
- 107) J. Dewitz, Die Lebensfähigkeit von Nematoden ausserhalb des Wirtes. Zool. Anz., 22, p. 91—92 (cit. Zool. Jahresber., 1899, Vermes, 4).
- 108) F. Winsauer, Ueber die Einwirkung verschiedener Substanzen auf Distomum hepaticum. Dissert. München, 1899. (Aus dem Laboratorium von Tappeiner.) Citiert Jahresber. f. Tierchemie, 30, p. 513.
- 109) H. S. Jennings, Laws of chemotaxis in Paramaecium. Americ. Journ. of Physiol., 2, 1899, p. 355-379 (cit. Zool. Jahresber., 1899).
- 110) R. Quinton, Le milieu marin organique et le sérum total du sang. Concentrations moléculaires. Compt. rend. Soc. Biol., 1899, p. 197—199.
- 111) H. Zumstein, Zur Morphologie und Physiologie der Euglena gracilis. Jahrb. f. wiss. Botanik, 34, 1900, p. 149—198.
- 112) A. Yasuda, Studien über die Anpassungsfähigkeit einiger Infusorien an konzentrierte Lösungen. Journ. of the College of Science, Imperial University Japan, 13, 1900,
- p. 101—140. 113) W. E. Garrey, The effect of ions upon the aggregation of flaggelated Infusoria.
- Americ. Journ. of Physiol., 3, 291 (cit. Physiol. Centralbl., 14, 1901, p. 104).

  114) C. Herbst, Ueber das Auseinandergehen von Furchungs- und Gewebszellen im kalk-
- freien Medium. Arch. f. Entwickelungsmechanik, 9, 1900, p. 424—463.

  115) A. D. Mead, On the correlation between growth and food supply in starfish. Americ.
- Naturalist, 34, 1900, p. 17—23.

  116) L. Reh, Versuche über die Widerstandsfähigkeit von Diaspinen gegen äussere Ein-
- flüsse. Biol. Centralbl., 20, 1900, p. 741-751.

  117) Wesenburg-Lund, Von dem Abhängigkeitsverhältnis zwischen dem Bau der Plankton-
- organismen und dem specifischen Gewicht des Süsswassers. 20, 1900, p. 606, 644.
- 118) R. H. Johnson u. R. W. Hall, Palaemonetes and Salinity; an experimental study in evolution. Science, 11, 1900, p. 177-180.
- 119) W. Schimkewitsch, Experimentelle Untersuchungen an meroblastischen Eiern. 1. Cephalopoden. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 67, 1900, p. 491—528. Vergl. auch: Anat. Anzeiger, 16, p. 564.
- Anat. Anzeiger, 16, p. 564.

  120) W. Henneberg, Zur Biologie des Essigaales (Anguillula aceti). Berlin, Gebr. Unger, 1900 (cit. Zool. Centralbl., 1900, p. 439).
- 121) E. Bataillon, La pression osmotique et les grands problèmes de la biologie. Archiv f. Entwickelungsmechanik, 11, 1900, p. 149. Vergl. auch: Compt. rend. Soc. Biol., 52, p. 435—438.
- 122) J. Löb. On ion proteid compounds and their role in the mechanics of life phenomena.

  I. The poisonous character of a pure NaCl-Solution. Americ, Journ. of Physiol., 3, 1900, p. 327 (cit. Centralbl. f. Physiol., 14, 1900, p. 34).
- 123) R. Florentin, Etudes sur la faune des mares salées de Lorraine. Ann. des sciences natur., 10, 1900, p. 209-349.
- 124) O. Raab, Ueber die Wirkung fluorescierender Stoffe auf Infusorien. Zeitschr. f. Biol., 39, p. 524-526. (Aus dem Laboratorium des pharmak. Instituts in München.) Vergl. auch H. v. Tappeiner, Ueber die Einwirkung verschiedener Akridinderivate auf Infusorien, nach Versuchen von O. Raab. Münch. med. Wochenschr., 1900.
- 125) L. Frédéricq, Sur la perméabilité de la membrane branchiale. Bull. de l'Acad. 109. de Belgique, 1901, p. 68 (cit. Physiol. Centralbl., 15, p. 800).
- 126) E. Bataillon, Die Resistenz der Eier von Ascaris und der osmotische Druck. Comptrend. Soc. Biol., 52, 1900, p. 435—437 (cit. Jahresber. f. Tierchemie, 30, p. 517).

- 127) H. M. Vernon, The reaction of developing organisms to environment. Proc. roy. Soc. London, 67, 1900, p. 97-101.
- 128) E. Warren, On the relation of Daphnia magna to certain changes in its environment. Quart. Journ. Micr. Science, 53, 1900, p. 199—224.
  129) H. M. Vernon, Heat rigor etc. Journ. of Physiol., 24, p. 278.
- 130) R. Quinton, Communication osmotique chez l'Invertebre marin normal entre le milieu intérieur de l'animal et le milieu extérieur. Compt. rend., 131, 1900, p. 905 **-908.**
- 131) Perméabilité de la paroi extérieur de l'Invertebré marin non seulement à l'eau, mais
- encore aux sels. Ibid., 131, 1900, p. 952—955.
  132) C. Herbst, Ueber die zur Entwickelung der Seeigellarven notwendigen anorganischen Stoffe, ihre Rolle und ihre Vertretbarkeit. Arch. f. Entwickelungsmechanik, 11, 1901. p. 617--689.
- 133) J. Lambinet, Sur la résistance des oeufs et des larves d'ankylostome au agents physicochimiques. Bull. de l'Acad. de Belgique (4), 15, p. 397-407, Séance du 25. Mai 1901.
- 134) Ph. Bottazzi u. P. Enriquez, Ueber die Bedingungen des osmotischen Gleichgewichtes und des Gleichgewichtsmangels zwischen den organischen Flüssigkeiten in dem äusseren Medium bei den Wassertieren. I. Teil. Die osmotischen Eigenschaften der Magenwand bei Aplysien. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1901, Supplbd., 109 (cit. Physiol. Centralbl., 15, 1901, p. 757).
- 135) R. Lillie, On differences in the effects of various saltsolutions on ciliary and muscular movement in Arenicola larvae. Americ. Journ. of Physiol., 5, p. 56 (citiert Physiol. Centralbl., 15, 1901, p. 43).

# Sachregister.

Alkohole 2. Absorption, s. Nahrungsaufnahme. Giftwirkung auf niedere Tiere 634. Acarinen, Gifte der 332. Alloxurkörper 14. Acclimatisation, s. Anpassung. Allvlsenföl 15. Acetaldehyd 2. Allylsulfid, im Purpursekrete 378. Acetamid 11. Altweibersommer 402. Aceton 2. Aluminium silicat, Aufnahme durch Acetyl-Chitosamin 480. Organismen 588. Ambulacralfüsschen 113. Acetylen 5. Achroglobine 69. Ameisen, Gift der 346. im Blute von Tunicaten 101. Ameisenöl, Undekan in 570. Achrooglykogen 384. Ameisensäure 3, 346. - als Lepidopterensekret 342. Acidalbumin 35. Adenin 14. Amidogruppe 8. Adimonien, Gift der 353. Amidojodbuttersäure 450. Amidosäuren 8. Aeolis papillosa, Atmung von 117. Aeolosoma, Pigment von 525, 560. Amine 11. Aeolosomin 525, 560. Aminogruppe 8. Ammoniak, Aufnahme durch Krabben Aepfelsäure 5. Aethalioflavin 509, 557. Amöben, Ernährung der 140. — Reinkultur der 628. Aethalium septicum, Protoplasma von Amöboide Epithelien bei Cölenteraten Chemotaxis bei 146. - Pigment von 509. Aethan 1. Amphipoden, Atmung der 119. Amylalkohol 2. Aethyl 1. Amylum 20. Aethylalkohol 2. - in gelben Zellen 494. Aethylchlorid 7. Aethylen 5. Amylolytische Fermente, s. diasta-Aethylenbromid 7. tische Fermente. Aethylsulfid 32. Analatmung, s. Darmatmung. Akrolein 21. Androctonus 321. Anilin 24. Akrylsäure 5. Anilinfarbstoffe, bei Aplysien 379. Aktinien, Leibessubstanz der 452. Ankylostomum, Gift von 310. Anneliden, s. Würmer. Nahrungsaufnahme bei 159. Verdauung bei 160 Anpassung an hohe Temperaturen 432. Aktiniochrom 515, 554. - mariner Örganismen an das Süsswasser Alanin 8, 30. aus Fibroin 397. - von Süsswassertieren an Salzwasser 622. Albumine 33. von Protozoen an salzreiche Medien 625. Albuminoïde 34. von Metazoen an erhöhten osmotischen Albumosen 35. Aldehyde 2. Druck 628. Algen, parasitische 495. Alkalialbuminate 35. - an Metallgifte 634. Antedonin 519, 554. Alkalien, Giftwirkung der 631. Antennendrüse der Crustaceen 288. Anthozoen, s. Cölenteraten. Anthracen 26. Alkaloïde 29. - Giftwirkung auf niedere Tiere 635. - Fällungsmittel der 27, 31. Aplysien, Blut der 68.

Aplysien, Gift der 317. Pigmentsekretion der 378. - Pigmente der 511. Aplysinofulvin 511, 557. Aplysiocyanin 379. Aplysiopurpurin 379, 555. Arabinose 19. Arachniden, Atmung der 119. - Ernährung der 239, 246. Exkretion bei 298. - Gifte der 327. Wärmestarre der 428. **Araña** picacaballo 330. Arbacia, Sperma von 593. Arca, Hāmoglobin im Blute von 67. Arenicola, Uranidin bei 525. Argas persicus 332. Arginin 10, 31. aus Spongin 443. Argyroneta aquatica, Atmung von 120. Arragonit in Schalen 572. Arsen, Giftwirkung auf niedere Tiere 634. Artemia salina 624. Arthropoden, Anpassung an erhöhten Salzgehalt 629. Atmungsorgane der 119. Asphyxie bei 136. - Blut der 76, 92 Ernährung der 238. Exkretion bei 293. – Glykogen bei 566. Ascariden, Atmung der 134. Eier der 630. - Gifte der 309 Aschenbestandteile 561, 585, 589. Ascidien, s. Tunicaten. Ascon 151. Asparagin bei Myxomyceten 40. Asparaginsäure 8, 31. - im Tritoniumspeichel 212. Asphyxie 128. bei Insekten 129. Assimilation durch tierisches Chlorophyll 495. Astacin 291. - in der Crustaceenleber 233. Asteriden, Atmung der 114.

— Blut der 43. Ernährung der 165. - Exkrete der 262. — giftige 306. - Schutzdecken der 457. Atmung der Landtiere 129. — der Wasserbewohner 121. — Organe der 112. der Protozoën 112. — — Cölenteraten 112. Echinodermen 112. — — Würmer 114. - Mollusken 116. - -- Crustaceen 117. - Tracheaten 119. - - Tunicaten 117. Aussalzung 30.

Austern, grünes Pigment der 530. Kupfergehalt der 587. Vergiftung durch 317. Azobenzol 24. Bandwürmer, Gift der 308. Befruchtung, natürliche 607.

— chemische 602, 608. - Specietät der Befruchtung 601. Benzaldehyd 25. Benzamid 26. Benzol 23. Derivate des 23. Benzylalkohol 25. Bernsteinsäure 4. - in Echinokokkenflüssigkeit 461. Betain 306. Bienen, Ernährungsweise der 405 — Gift der 343 Bienenbrod 405 Bienenwachs 21, 404. - Entstehung des 406. - Chemie des 407. - Analyse des 411 Biliverdin 527, 553. Binnengewässer, Sauerstoffgehalt der Birgus latro, Atmung von 119. Biuret 12. Biuretreaktion 33. Blattläuse, Chlorophyll bei 504. Blausäure, bei Myriopoden 333. Blei, Giftwirkung auf niedere Tiere 634. Blut der Echinodermen 43. – Würmer 50. – **M**ollusken 60. — Crustaceen 76. - Insekten 92. - Tunicaten 98. - Wirbeltiere 102. Blutasche der Würmer 58. — — Mollusken 73. — Crustaceen 88. - — Insekten 97. Blutaustritt bei Coleopteren 352. Blutegel s. Hirudineen. Blutgase der Würmer 58. Insekten 97. Blutgerinnung bei Echinodermen 46. — Mollusken 72. - Crustaceen 84. Blutgewinnung bei Muscheln 70. — Cephalopoden 62. — Crustaceen 76. – Insekten 92. Blutkörperchen der Crustaceen 76. - Daphniden 77. — Dekapoden 77, 85. - Insekten 96. — — Tunicaten 99 - Wirbeltiere 102. Blutkrystalle der Insekten 95. Blutlaugensalz 15.

Blutzellen s. Blutkörperchen. Blutzusammensetzung der Mollusken Böttger'sche Probe 16. Bohatsch sche Drüsen 378. Bojanus'sche Organe 271, 275. Bombardierkäfer 363. Bombyx mori, Atmung von 131. Eier von 598. Bonellia viridis, Pigment der 523, 559. Bonelleïn 523, 559. Bougainvillea, Mangel der Mundöffnung bei 159. Brachinus crepitans 363. Brachyuren, Atmung der 119. Branchiopoden, Blut der 82. Branchipus 624. Brennhaare, pflanzliche 348. der Prozessionsraupen 340. Brenzkatechin 24. Brenzschleimsäure 28. Bromproteinochrome 371. Bryozoen, Exkretion bei 288. Bugulapurpur 555. Butan Î Buthus 321. Buttersäure 3. - als Sekret bei Carabiden 364. Butylalkohol 2. Byssus 390.

Calcium, Bedeutung für die Entwickelung der Seeigeleier 613. Calciumkarbonat im Crustaceenblute 88. - in Malpighi'schen Gefässen 300. Calciumphosphat, Beteiligung an der Schalenbildung 574. Calcosphärite 573. Cantharen 359. Cantharsäure 361. Canthariden 354. Fett der 569. - Pigment der 502. Cantharidin 352, 354. Verbreitung des 356.
Darstellung des 357. Eigenschaften des 358. Konstitution des 358. - Menge desselben im Insektenkörper

Cantharidinartige Substanz in Insektenexkreten 341. Cantharidinsäure 359. Capitelliden, Anpassung an Süss.

wasser 621.

- Blut der 54. - exkretorische Pigmente der 526.

Carabus, Sekret von 364.

- Pigment von 503. Carcinursäure 292.

Carcinus mänas, Salzgehalt des Blutes von 89.

Cardium, Vergiftung durch 317. Carotine bei Crustaceen 537. Catipospinne 330.

Cellulose 20.

— der Tunicaten 467.

Celluloselösendes Ferment s. Cytase.

Cephalopoden, Atmung der 116.

Blut der 60.

- Ernährung der 184. Exkrete der 278.

— Giftdrüsen der 318.

Nidamentaldrüsen der 388. Speichelsekretion der 215.
Tintensekret der 369.

- Taurin in Muskeln der 437.

Ceraïnsāure 408.

Cercarien, Empfindlichkeit gegen Salzlösungen 630.

Cerin 407. Cerotinsäure 3, 407, 409, 413.

Cervialkohol 410. Cestoden, Gift der 308.

Cestus veneris, Atmung von 129. Chätopterin 524, 560.

Chätopterus. Parthenogenese bei 605. Pigment von 524, 560.

Chemotaxis 145.

- bei Myxomyceten 146.

bei Protozoen 147.

Rolle bei der Befruchtung 600.

Chinesisches Wachs 413. Chinolin 27.

Chinon 24. bei Myriopoden 333.

Chironomus larven, Blut der 97.

Chitaminsäure 477.

Chitarsäure 478. Chitin 471.

Darstellung 472.

– Eigenschaften 472.

Zusammensetzung 474.

- Aufbau 479.

– Konstitution 479.

– Bildungsweise 481. Verbreitung 482.

bei Mollusken 482.

- bei Bryozoen 483.

Chitinhaare der Crustaceen 227.

Chiton, Blut von 70.

Chitonsäure 477

Chitosamin s. Glykosamin.

Chitosan 478.

Chitose 476 Chlor, Bedeutung für die Entwickelung

des Seeigeleies 616. Chloragogenzellen 266.

Chlorochromin 599. Chlorocruorin 52, 552.

Chloronema, Blut von 52. Chlorophyll 552.

tierisches 493.

- -Körperchen 495.

- in der Molluskenleber 202.

Cyankalium 15.

Cyansäure 15.

Cvstin 32.

Cyanverbindungen 15.

Cytase bei Crustaceen 226.

- im Molluskendarm 190.

Blutes von 110.

Wirkung auf Seeigeleier 607. Cyanokrystallin 534, 559.

Cyanwasserstoff, Giftwirkung 634.

Cyklostomen, osmotischer Druck des

Daphnien, Anpassung an ein salzreiches

Cholechrom 203. Cholesterin 22. bei Myxomyceten 41. - bei Spongilla 511. Cholin 22. Cholsäure 22. Chondrigen im Tunicatenmantel 470. Chondrin aus Holothurienhaut 455. bei Wirbellosen 488. Chondroitin 487. Chondroitinschweselsäure in der Holothurienhaut 456. im Knorpel 487. Chondrosiazucker 444. Chondrosin 487. Chromogen im Insektenblut 94. im Tunicatenblut 99. Cicaden, Sekret der 419. Cirkulation s. Blut. Citronensäure 5. Cnethocampa 338. Coccerylalkohol 414. Coccervisäure 414. Coccinella, Gift von 353. Coccinsaure 544. Coccus cacti, Pigment von 541. - ceriferus 413. Cochenille 541. Fett der 569. Wachs der 413. Cochenillesäure 544. Cölenteraten, Atmung der 112. Ernährung der 157. - Exkrete der 261. - Gifte der 304. Pigmente der 512. Wärmestarre der 424. Coleopteren, Blut der 92, 352. - Atmung der 119, 130. - Ernährung der 238. - Exkrete der 293. - Gifte der 352. - Pigmente der 538. Conchiolin 462. Conchit 572. Conchopepsin 193. Copepoden, Blut der 81. Cordylophora, Anpassung an Süsswasser 620. Cornein 448. Cornikrystallin 449. Cossus ligniperda, Sekret von 419. Crinoideen, Pigmente der 519. Crustaceen, Atmung der 117, 128. Blut der 76. Ernährung der 222.

Medium 625. Darmatmung bei Würmern 114. - Crustaceeen 117. — -- Tracheaten 119. - - Milben 119. Darmparasiten, Atmung der 134. – Glykogen bei 135. Gärungsvorgänge im Stoffwechsel der 135. Dextrine 20. Dextrose 15. aus Tunicatencellulose 469. Diamidosäuren 10. Diamphidia locusta, Gift von 365. Diastatisches Ferment bei Protozoen, 144. Spongien 155. — — Cölenteraten 163. Echinodermen 168. — in der Moiluskenleber 189. - im Cephalopodenspeichel 216. - bei Arthropoden 244. Diazoverbindungen 25. Dibenzyl 26. Dicranura, Ameisensäure im Sekrete von 342. Diffusion 30. Digestion s. Ernährung. Dioxybenzole 24. Diphenylmethan 26. Dipteren, Gift der 349. Disaccharide 20. Dolium galea, Speichelsekret von 208. Donacia crassipes, Atmung von 121. Doris, Blut von 69. Dotterpigmente 598. Dracunculus medinensis, Gift von 310. Dytiscus, Analdrüsen von 364. Atmung von 120.Speichel der Larven von 240. - Exkrete der 288. Leber als Schutzorgan 230. Echiniden s. Echinodermen. Echinochrom 47. - Pigmente der 533. - Wärmestarre der 427. Echinodermen, Atmung der 112, 130. Crustaceorubin 535. Blut der 43. Cuvier'sche Organe der Holothurien - Eier der 602, 611. 263. – Ernährung der 164. Cyaneïn 513, 558. - Exkrete der 262.

Echinodermen, Gerüstsubstanzen der | Erythrocyten s. Blutkörperchen. Essigsäure 3. Geschlechtsdrüsen der 593. Ester 6. Euglena sanguinea, Pigment von 509. Eupithecien, Farbenwechsel der 547. Gifte der 306. Muskeln der 423, 425. Existenzbedingungen, chemische 611. Pigmente der 518. Sperma der 593, 601.Wärmestarre der 425. Exkretkörner der Protozoen 259. Exkretion bei Protozoen 258. Echinokokken, Gift der 309. - Cölenteraten 261. Hüllen der 461.
Flüssigkeit der 461. — Echinodermen 262 - Holothurien 113, 262. Eidotter 597. - Würmern 265. Pigmente des 598. - Muscheln 271. Eier 596. Schnecken 275. Vorkommen von Vitellin 597. - Cephalopoden 278. - **— Glykogen** 597. - Crustaceen 288. – Fetten 597. - Arthropoden 293. Exkretophoren der Würmer 266. Fermenten 600. - Parthenogenetische Entwickelung 602. Exkretorische Pigmente der Würmer Entwickelung in Nährstofflösungen 610. Eihüllen der Gastropoden 464. - der Schmetterlinge 541. — — Cephalopoden 388. Extinktionskoefficient 53. - Insekten 596. Extraktivetoffe der Muskeln 435. Eisen, Bedeutung für die Entwickelung von Seeigeleiern 615. Fächertracheen bei Spinnen 119. Mikrochemischer Nachweis 585. - Beziehung zu respiratorischen Pro-Farbstoffe s. Pigmente. Farbstoffsekretion der Mollusken 369. zessen 586. - Lokalisation in den Geweben 586. Fermente bei Protozoen 144. in der Molluskenleber 203. - Spongien 155. - Resorption bei Insekten 249 — Cölenteraten 162 Eiweiss 29. - Echinodermen 168. - Würmern 173. im Cephalopodenharn 283. Eiweissdrüse der Schnecken 387. - Mollusken 189, 190, 192, 197. Eiweisskörper 29. - Crustaceen 225. · in Muskeln 421. in Crustaceeneiern 600. bei Insekten 241. Eiweissverdauung bei Cölenteraten 160. - in Spermaextrakten 607. Fermentzellen der Gastropodenleber 199 Echinodermen 168. – Würmern 174. Fehling'sche Probe 16. Mollusken 194. Ferricyan wassers toffsaure 15. - Crustaceen 225. Ferrocyan wassers to ffsaure 15. Fette 20, 568. - Insekten 244. Elastin 35. der Myxomyceten 39. Elektricität, Einfluss auf die Entwicke-- der Spongien 568. lung von Bombyxeiern 132. Emulsion 21. - Seidenraupen 569. — — Canthariden 569. Enterochlorophyll 202. — Cochenille 569. Enzyme s. Fermente. - Crustaceen 232. Fette Oele 21. Eosinophile Blutzellen bei Crusta-Fettkörper der Insekten 296. ceen 77. Epeira, Gift der 329. Fettresorption bei Arthropoden 249. Ephemeridenlarven, Atmung der 119. - Daphniden 77. Epiphragma der Gastropoden 199. Fettsäuren gesättigte 3. Ernährung 140. bei Myxomyceten 40. - der Protozoen 140. Fettspaltendes Ferment s. Lipase. - — Spongien 151. Fettspaltung bei Spongién 155. Fetttransport bei Crustaceen 229. - Cölenteraten 157. Fettverdauung bei Mollusken 197. — Crustaceen 228. - Echinodermen 164. Würmer 171. - Mollusken 182. Fibrin bei Crustaceen 86. - Crustacecn 222. Fibrinfermente bei Crustaceen 87. Fibrinogen bei Crustaceen 86. - Arthropoden 238. - Wirbeltiere 253. - — Wirbellosen 107.

Fibrinogen bei Wirbeltieren 106. Gerüstsubstanzen der Mollusken 462. Fibroin 394. - Tunicaten 467. Spaltungsprodukte des 396. Gewöhnung s. Anpassung. Gifte der Cölenteraten 304. Filarien, Gift der 310. Fliegenlarven, Blut der 94. Echinodermen 306. fermentative Pigmentbildung bei 94. Würmer 307. Floridine 512, 515, 554. — Mollusken 312. Fluoren 26. im Cephalopodenspeichel 217. Fontaria 333. der Skorpione 320. Foramina repugnatoria 333. - Arachniden 327. Formamid 11. - Myriopoden 332 Fraktionierte Hitzefällung 30. - Lepidopteren 338. - Bienen 343. Furan 27. Furchung der Seeigeleier 602. Wespen 343. - Ameisen 346. Furfurol 17. Futtersaft der Bienen 405. im Speichel der Insektenlarven 240. der Coleopteren 352. Giftmuscheln 312. Gärungsfähigkeit 18. Giftwanze 332. Galaktose 18. Gliederfüssler s. Arthropoden. Galeodes, Gift von 331. Galle der Wirbeltiere 255. Globuline 33. respiratorische 69. Gallenbestandteile der Würmer 175. Glukonsäure 18. Gallenpigmente in der Molluskenleber Glukosamin 19, 32. aus Choudrosia 445, 487. 202.Gallensäuren in der Molluskenleber 206. - Mucin 386. - Eihüllen von Sepien 389. Gallussäure 26. Garneelen, Vergiftung durch 317. – Chitin 471, 474. Gastralsystem, s. Ernährung. Glukose 5. Gastrolithen der Crustaceen 234. Glutaminsäure 9, 31. — aus Spongien 443. Glutin bei Wirbellosen 488. Gastropoden, Atmung der 116, 136. - Blut der 60. Eiweissdrüse der 387. Glycerin 3. - Ernährung der 183. Glycerinphosphorsäure 32. – Exkrete der 275. Glykogen in Muskeln 439. Kalkstoffwechsel der 199. in Chitinpanzern 481. Pigmente der 527. bei Myxomyceten 38. Speichelsekretion der 208. - Protozoen 561. - Würmern 135, 563. Gastrovascularapparat der Cölenteraten 157. - Ascariden 135. Gaswechsel, s. Atmung. - Mollusken 186, 565. Gaylüssit in Gehäusen 574. — Arthropoden 566. Gecarcinus, Atmung von 118. - Crustaceen 230, 481. Gefässsystem, s. Blut. - Wirbeltieren 561. Glykogenfunktion 257. Glykokoll 8, 30. Gefrierpunkterniedrigung des Blutes 108. - Meerwassers 108. aus Fibroin 396. in den Muskeln von Pecten irradians 437. Gelasismus, Atmung von 118. Glykol 3. Gelbe Zellen 494. Gemmiforme Pedicellarien 306. Glykolsäure 4. Gerinnung des Echinodermenblutes 46. Glykoproteide 34. Molluskenblutes 72. der Schneckeneiweissdrüse 387. - — Crustaceenblutes 84. Glykosamin s. Glukosamin. - Insektenblutes 95. Glykuronsäure 9, 487. Gerinnungshemmende Substanz der Gordius aquaticus, Asphyxie von 136. Hirudineen 179. Gorgoniden, Achsenskelett der 448. - im Crustaceenblute 84. Greifzellen der Ktenophoren 158. Gerüstsubstanzen 441. Grenzkohlenwasserstoffe 1. Grobben'sches Organ 274. Uebersicht der 489. der Spongien 441. Grüne Drüse der Crustaceen 288. - Korallen 448. Guanidin 13. - Medusen 451. Guanin 14, 556. - Echinodermen 453. - bei Protozoen 259. - Würmer 457. — Cölenteraten 261.

Guanin bei Würmern 267. – Muscheln 272. — Gastropoden 277. — Cephalopoden 280. — Crustaceen 291. – Arthropoden 299. Gulose 18. Gummi, tierisches 385. Gummiarten 20. Haarsterne, Pigmente der 519. Hämatin 551. - bei Aktinien 514. - Echinodermen 521. Hämatoporphyrin 552. - bei Cölenteraten 515. — Echinodermen 521. — Seesternen 49. - — Lumbricus 525. - - Würmern 54, 525. - Mollusken 527. Hämervth rin 55, 552. Hämochromogen in der Molluskenleber 202.Hämocyanin 559. - krystallisiertes 64. - Sauerstoffbindungsvermögen des 65. - bei Mollusken 61. - Crustaceen 78. Hāmoglobin 34, 551. Verbreitung des 102. - bei Echinodermen 48. - Würmern 53. — — Mollusken 67, 527. — — Muscheln 67. Planorbis 67. — Crustaceen 81. Insekten 97. Hämolymphe 110. Hämolysin im Kreuzspinnengift 329. Hämophilin bei Hirudineen 179. Hämorhodin 68. Halophile Arthropoden 120. Hamingia, Pigment von 524, 559. Harnentleerung bei Crustaceen 290. Harnflüssigkeit der Cephalopoden 281. Harnindikan 28. Harnsäure 13, 556. bei Protozoen 259. — Echinodermen 262. — — Würmern 268. — — Muscheln 271. – Gastropoden 276. - -- Cephalopoden 280. — Crustaceen 88, 291.
 — Arachnoideen 298. - Myriopoden 298. Insekten 295. - in Schmetterlingsflügeln 540. Harnstoff 12. - in Muskeln 439. - der Molluskenleber 206.

- bei Muscheln 272.

Harnstoff bei Cephalopoden 281. — Crustaceen 88. — Arthropoden 299. Hautatmung bei Würmern 114. - Crustaceen 117. Heisse Quellen, Fauna der 431. Helicopepsin 193. Heliopora coerulea, Pigment der 514. Helix's. Gastropoden. Hemicellulose 20. Hemipteren, Gift der 349. Hepatochrom der Crustaceen 536. Hepatopankreas s. Leber. Heterocyklische Verbindungen 27. Heuschrecken, Pigmente der 503. Hexosen 15. Hippursäure 8, 26. - bei Muscheln 273. Hircinia, Pigment der 512. Hirudineen, Asphyxie der 136.

— Atmung der 115. - exkretorische Pigmente der 526. - Mundsekret der 179. Histidin 31. - aus Fibrin 397. Histohämatin bei Spongien 512. Histone 33, 594. Holothurien, Atmung der 113.

— Blut der 44, 49. Ernährung der 165, 167. Exkrete der 263. — Gifte der 307. - Haut der 453, 455. - Pigmente der 522. Holothyrus coccinella 332. Honigtau 419. Hummeln, Wachs der 413. Hyalogen 444. Hydra, Verdauungsapparat der 157. Hydrazon 16. Hydrochinon 24. Hydroidpolypen, Ernährung der 157. Hydrolymphe 110. Hydrophilus piceus, Atmung von 120. Hydroxylgruppe 1. Hymenopteren, Gift der 343. Hypnotoxin 305. Hypoxanthin 14. - bei Cephalopoden 282. — in Muskeln 436. Jama-may-Seide 402. Jekorine 22. Immunität der Gastropoden gegen Pflanzengifte 208. - gegen Skorpiongift 325. - Bienengift 346. - — Cantharidin 354. Indol 28, 32. Indoxyl 28. Ingestionsvakuole 113.

Infusorien s. Protozoen.

Inosit 24.

Inosit in Muskeln 439. Insekten, Atmung der 119, 130. - Blut der 92. - Ernährung der 238. - Exkrete der 293. - Gifte der 338, 352, - Muskeln der 429. Pigmente der 538. Insektendarm, exkretorische Funktion Intracelluläre Verdauung 152, 161. Invertin 168. Jod in Schwämmen 445. Korallen 448. freies, im Sekrete eines Käfers 364. Jodalbumin 447. Jodgorgosäure 450. Jodoform 7. Jodospongin 445. Isocantharidin 360 Isopoden, Atmung der 119. Isozuckersäure 477. Julus 333. Ixodes, Ernährung von 241. - gerinnungshemmende Substanz von 181. K. Kadaverin 11. Käfer s. Coleopteren. Kalium, Bedeutung für die Entwickelung der Seeigellarven 612. Kaliumsalze, Wirkung auf Chätopteruseier 605. Kalk, Kreislauf des 575. Kalkbedarf der Mollusken 580. Kalkdrüsen der Regenwürmer 174, 176. Kalkeiweissverbindungen im Blute 71, 577. Kalkgehäuse 571. - krystallinische Struktur der 571. Löslichkeit der 575. - Bildung der 576. - Zusammensetzung der 582. Kalksalze 571. Kalkschalen s. Kalkgehäuse. Kalkspat in Gehäusen 572. Kalkspicula, krystallinische Beschaffenheit der 572. Kalkstoffwechsel der Gastropoden 199. Kalktransport bei Crustaceen 235. Kalkverbindungenim Blutev. Muscheln Kalkzellen der Gastropodenleber 199. Kampfer bei Myriopoden 334. Kapronsäure 3. Karakurten, Gift der 329. Karboxylgruppe 3. Karminon 544.

Karminrot 543. Karminsäure 541, 555.

– Eigenschaften der 542. – Konstitution der 542.

Lokalisation 545.

Provenienz 545.

Keber'sche Drüsen 273. Keratine 597. Kermesschildlaus, Pigment der 545, Kieselsäure 588. - in Vogelfedern 589. Knidarien s. Cölenteraten. Knorpel 487. Knorpelfische, Kiemenmembranen der 109. Körperflüssigkeiten der Echinodermen Kohlehydrat 15. - bei Myxomyceten 38. - Mollusken 185. Kohlenoxydvergiftung bei Würmern Kohlensäureabgabe 134. Kohlen wasserstoffe, gesättigte. Kohlweisslinge, Pigmente der 540. Kollagen 34, 486. Kolloide 29. Koniin 29. Konkretionen des Krebsmagens 234. Konsortialverhältnis zwischen Algen und Tieren 498 Kopffüssler s. Cephalopoden. Korallen, Gerüstsubstanz der 448. - Pigmente der 515. - Polypen, Ernährung der 157. Leibessubstanz der 451.
Riffe, Bildung der 578.
Kragenzellen der Spongien 151. Kreatin 13, 436. Kreatinin 13, 436. bei Muscheln 274. Krebsaugen 89, 234. Kreislauforgane s. Blut... Kresol 25. Kreuzspinne s. Epeira. Krystallstiel 182. Ktenophoren s. Cölenteraten. Kupfer 587. - Giftwirkung auf niedere Tiere 633. - im Blute der Mollusken 66, 73. - — Crustaceen 80. Labferment bei Cölenteraten 163. Spongien 155. - — Atmung der 116, 128. Lamellibranchiaten, Blut der 70. Ernährung der 182. Exkrete der 271. Gifte der 312. - Gerüstsubstanzen der 462. - Krystallstiel der 182. - Pigmente der 527. Landtiere, Atmung der 129. Lanolin 21. Lathrodectes, Gift von 328. Laura Gerardiae 224. Laurinsäure 21. Leber der Mollusken 185.

Leber der Crustaceen 223. Medusen, Pigmente der 513. Leberblasen der Seeraupen 175. Melanämie 54. Lecanium ilicis, Pigmente von 545. Lecithin 21. bei Myxomyceten 39. Leimgebende Substanz 486. Lepidoporphyrin 540. Lepidopteren (s. auch Insekten). - Blut der 92. Gifte der 338. Pigmente der 538, 546. Lepidopterenlarven, Chlorophyll bei Leucin 9, 31. – in Muskeln 438 — aus Spongien 442. - in der Crustaceenleber 233. Leukocyten s. Blutkörperchen. Leukon 151. Lipase bei Cölenteraten 163. - Echinodermen 168. – — Mollusken 197. Lipochrome 553. - bei Protozoen 509. — Spongien 510.
 — Cölenteraten 516. — Echinodermen 49, 518. — - Würmern 525. — Crustaceen 78, 83, 536. Insekten 539. Lithium, Wirkung auf die Entwickelung der Seeigeleier 615. Lucilia Cäsar, fermentative Pigmentbildung bei 94. Luftdruck, Einfluss auf die Atmung 124. Lumbricus s. Regenwurm. Luteïn im Crustaceenblute 84. Lutidin 27. Lycosa tarantula 330. Lymphkiemen der Würmer 114. Lysatin aus Gorgonia-Achsenskelett 449. Lysin 10, 31, 443, 449. Lytta vesicatoria 354.

Madreporenplatte 44. Magelona, Blut von 57. Magenfistel bei Crustaceen 224. Magensaft der Wirbeltiere 254. Magnesium, Bedeutung für die Entwickelung der Seeigeleier 602, 614. Maja, Dotterpigmente von 598. Mal de bassine 342. Malmignatte, Gift der 328. Malonsäure 4. Malpighi'sche Gefässe 293. Mangan in den Nierenkonkrementen von Pinna 274. Mannose 18. Margaritana, Perlen von 465. Medusen s. auch Cölenteraten. Atmung der 129. Ernährung der 157, 159. - Gallertscheibe der 451.

Melanine 371, 560. im Blute von Crustaceen 78. - künstliche aus Tyrosin 94. - in Tegumenten von Fliegenlarven 95. iodhaltige 448. bei Mollusken 528. - Entstehungsbedingungen der 529. Melanose des Insektenblutes 93. - Tunicatenblutes 99. Meleagrina, Perlen von 465. Melen, 411. Meloë, Gift von 353. Melolonthin 439. Mesenterialfilamente 158, 160, 261. Mesodermplasmodien 154. Mesodermzellen, wandernde 262. Metalle, Giftwirkung der 632. Metallgifte, Verhalten der Mollusken gegen 208. Methanderivate 1. Methyl 1. Methylalkohol 2. Methylamin bei Crustaceen 88. Methylmerkaptan 32. Miesmuscheln, giftige 312. Milben, Atmung der 119. Milchsäure 4, 40. - bei Mollusken 195, 565. Milchzucker, 20. Mimicry 502. Mollusken, Atmung der 116. Blut der 60. Chitin der 482. Ernährung der 182. - Exkrete der 271. - Farbstoffsekretion der 369. Gerüstsubstanzen der 462. — Gifte der 312. - Glykogen der 565. — Muskeln der 426. Pigmente der 527. Molluskenleber, Eisengehalt der 203. - Extraktivstoffe der 206. - Pigmente der 201. - als Schutzorgan 207. Mucin, 382, 487. Darstellung 382. - Eigenschaften 383. Kohlehydrat aus 384. künstliches 384. - aromatischer Komplex im 387. Mucoïde 382 Mücken, Gift der 349. Mundsekret der Hirudineen 179. Murex, Farbstoffsekret von 374. Muskeln 421. Eiweisskörper der 33, 421. - Extraktivstoffe der 435 Muskeleiweisskörper 33, 421. — der Cephalopoden 422. - Holothurien 423. Muskelkraft, Quelle der 134.

Oxysäuren 3.

Mygale 330. Myogen 421. Myogenfibrin 422. Myoproteïd 422. Myosin 37, 421. Myricin 407, 410. Myricylalkohol 407, 410. Myriopoden, Atmung der 120. Ernährung der 240, 247.Gift der 332. Myristin 569. Myristinsäure 21. Mytilotoxin 316. Mytilus, Gift von 312. Massenvergiftungen durch 313. Myxomyceten 37 Chemotaxis bei 146. - Fermente der 142.

### N.

Nährstofflösungen 612.

Naphthalin 28. Natrium. Bedeutung für die Entwickelung der Seeigeleier 612. Natriumkarbonat im Exkrete Seidenraupen 300. Navicula fusiformis 530. Nemathelminthen, Ernährung der 172. Nematocalyces der Plumularien 160. Nephrocyten bei Spongien 152. Nesselkapseln der Cölenteraten 158, 304. von Aeolis 318. Nesseltiere s. Cölenteraten. Nidamentaldrüse der Cephalopoden 388. Nieren s. Exkrete. Nierenfunktion s. Exkrete. Nierenkonkremente s. Exkrete. Nierensäcke s. Exkrete. Nikotin 29. Nikotinsäure 27. Nitrile 15. Nitrobenzol 24. Nitrococcussäure 542. Nukleïnsäuren 593, 595. Nukleoalbumin 33. der Schneckenleber 196. Nukleoproteide 34.

### O

Octopusharn, Gewinnung des 278.
Oelsäure 6, 20.
Oleïn 21.
Onuphin 458.
Onuphis, Wohnröhren von 457.
Onychophoren, Segmentalorgane der 293.
Optische Aktivität 18.
Organische Substanz, Gehalt des Körpers an 127.
Ornithin 10, 31.
Osazon 16.

Osmotischer Druck, Beziehung zur
Entwickelung von Seeigellarven 604.

— des Blutes 108.

— des Cephalopodenspeichels 218.

— des Meerwassers 108.
Ostracoden, Blut der 81.
Ostsee, Fauna der 618.
Ovoïde Drüse 262.
Ovulase 607.
Ovulose 607.
Oxalsäure 4.
Oxalsaurer Kalk bei Arthropoden 299.
Oxybuttersäure 4.
Oxydative Fermente 93.

P. Palämonetes, Formveränderung im Brackwasser 619. Palmitinsäure 3, 20, 410. Pankreas der Cephalopoden 193. - der Wirbeltiere 455. der Wirbellosen 256. Paraglykogen der Gregarinen 562. Paramäcien, Anpassung an ein verändertes Medium 627. Reinkultur der 628 Eiweisskörper der 38. Paramylum der Euglenen 562. Parthenogenese, natürliche 606.
— durch chemische Agentien 602. bei Seeigeln 603. bei Chätopterus 605. - bei Amphitrite 606. - bei Asterias 606. Patella, Blut von 69. Pecten irradians, Muskeln von 437. Pedicellarien der Echiniden 306. Pelageïn 514, 558. Pelagische Tiere, Atmung der 128. Pelomyxa palustris, Fermente von 144. Pentakrinin 521. Pentamethylendiamin 11. Pentan 1. Pentosan in der Molluskenleber 189. Pentosen 19. Pepsin bei Myxomyceten 142. - bei Spongien 155. bei Mollusken 192. - bei Crustaceen 225. Pepton 35. – im Bienenbrot 405. im Tritoniumspeichel 213. Pericardialdrüsen der Mollusken 271. Perivisceralflüssigkeit der Echinodermen 46. Perlen 465. Perlmuschel 465. Blut der 71. Perlmutter 466.

Phalangiden, Ernährung der 246. Phenanthren 26.

Phenol 23.

Phenylalanin aus Fibroïn 398. Phenylessigsäure 25, 31. Phenylhydrazin 25. Phenylpropionsäure 25, 31. Phenylschwefelsäure 23. Philozoon 497. Phloroglucin 24. Phosphor, Bedeutung für die Entwickelung der Seeigeleier 617. Giftwirkung des 634. Phosphorsaurer Kalk bei Protozoen 259. — -- Cephalopoden 280. Phthalimid 26. Phthalsäure 26. Phyllien, Chlorophyll bei 503. Phyllodoce, Pigmente von 525, 560. Phyllopoden, Blut der 81. Physalien, Gift der 305. Pieriden, Pigment der 540, 556. Pigmente der Gewebe 491. -- respiratorische 516, 519. - exkretorische 267, 526, 540. der Protozoen 509. — — Spongien 511 – Cölenteraten 512. — Echinodermen 519. — — Würmer 267, 523. — Mollusken 201, 370, 527. — Crustaceen 232, 533. Insekten 300, 401, 539. Pigmentbildung, fermentative 95, 373. Pikolin 27. Pikrinsäure 23. Pinnaglobin 69. Piperidin 27. Planarien, Chlorophyll der 494.

— Gift der 307. Plasmolyse 626. Plastine 37. Plathelminthen, Ernährung der 171. Plumularien, Nematocalyces der 160. Pluteuslarven 602. Poli'sche Blasen 44, 262. Polyembryonie 604. Polyperythrin 515. Polypomedusen, Ernährung der 157. Polysaccharide 20. Polyspermie 604. Polyzonium 334. Pontobdella, Pigmente der 525, 560. Processionsraupen, Gift der 338. Propan 1. Propiolsäure 5. Propionsäure 3. Propylaldehyd 2. Propylalkohol 2. Protamine 594. Proteinkrystalle im Insektendarm 249. - Blute von Seidenraupen 96. Protokatechusäure 26. Protonephridien der Würmer 265. Protoplasma, chemische Zusammensetzung des 36.

Medium 621, 625. Reinkultur von 628. - Atmung der 112. Chemotaxis bei 147. Ernährung der 140. Exkretion bei 258. Glykogen der 561. Nahrungsaufnahme der 140. - Pigmente der 509. - Wärmestarre der 424. Psyllaalkohol 415. Psyllasäure 415. Psyllawachs 415. Pupin 483. Purinkern 14. Purpur 373, 555. Purpura, Farbstoffsekret von 374. Purpurdrüse 373. - Chromogen der 375. Purpurfarbstoff, Darstellung 376. Eigenschaften 376.
chemische Natur 377. - Bildung 378. Purpuridin 515, 554. Purpurschnecken 373. Putrescin 11. Pyridin 27. Pyrogallol 24. Pyrrol 28. Pyrrolidin 28. Pyrrolidincarbonsäure 32. Quecksilbersalze, Giftwirkung der 634. Reaktion im Insektendarm 242. Rectaltasche von Dytiscus 365. Regen würmer, Bedeutung für die Fruchtoarkeit des Bodens 177. Ernährung der 173, 176. Gift der 311. Reincultur der Protozoen 628. Reliktenfauna 618. Renieren, Pigmente der 512. Reservestoffe 561. Resorcin 24. Resorption bei Echinodermen 169. – **Mollusk**en 191. — Arthropoden 248. - Crustaceen 227. Respiration s. Atmung. Respirationsapparate 121. Respiratorische Aktivität 126. Respiratorischer Koefficient 128. Respiratorische Proteïde, Verbreitung der 104. Rheotropismus 146. Rhizopoden, Ernährung der 140. Rhizostomen, Nahrungsaufnahme bei

Rhodanwasserstoffsäure 15.

Ribose 19.

Protozoen, Anpassung an ein verändertes

Rippenquallen s. Cölenteraten. Rohrzucker 20. Rotiferen, Wärmestarre der 433. Ruficoccin 543.

Sabella, Blut von 52. Sacculina carcini 223. Säureamide 11. Säureanhydride 7. Säuren, aromatische 25. - Giftwirkung der 631. — organische 3. zweibasische 4. Säuresekretion bei Protozoen 142, 145. Salicylaldehyd 25. - bei Käfern 364. Salicylsäure 25. Saligenin 25. Salpen, Atmung der 121. Salze 6. Salzgehalt des Crustaceenblutes 89. Seewassers 89. Salztümpel, Fauna der 623.

Sarkosin 13. Sauerstoffbindungsvermögen des Blutes bei Crustaceen 80.

- - Tunicaten 101.

Sauerstoffgehalt des Wassers 123. Sauerstoffverbrauch, absolute Grösse des 129.

Sauerstoffzehrung der Binnengewässer 125.

Schalen der Gastropoden 199.

quantitative Zusammensetzung der 582. Schalenbildung bei Mollusken 71. Schalendrüse der Crustaceen 288. Schlammbewohner, Atmung der 135. Schlangensterne, Hämoglobin der 48. Schleimsäure 19. Schleimsekretion der Gastropoden 382. Schmetterlinge s. Lepidopteren.

Schnecken s. Gastropoden. Schwämme s. Spongien. Schwefel, Bedeutung für die Entwicke-

lung der Seeigeleier 617. Schwefelablagerungen bei Protozoen

Schwefelsäure im Gastropodenspeichel

Schwimmkäfer, Atmung der 120.

Scombron 594. Sechase s. Aplysia.

Seeigel s. Echinodermen.

Seeraupen, Leberblasen der 175.

Seeschildkröten, osmotischer Druck des Blutes von 110.

Seespinnen, Dotterpigmente der 598. Seesterne s. Asteriden.

Seewalzen s. Holothurien.

Seewasser, künstliches 611, 612.

Segmentalorgane 265.

Seide 392.

Seidendrüsen 392.

Seidenleim 394, 399.

Seidenraupen, Atmung der 131.

 Fett der 569. Seidensaft 393.

Seidenspinner s. Bombyx.

Seifen 21.

Seliwanoff'sche Ketosenreaktion 18.

Serin 400.

Sericin 399. Sericoin 395.

Serumalbumin bei Wirbellosen 107.

bei Wirbeltieren 106.

Serumglobulin bei Crustaceen 87.

 bei Wirbellosen 107. bei Wirbeltieren 106.

Sepia 370.

Sepiasäure 370.

Sepien, Eihüllen der 388.

Schulpe der 482.

Sexualdrüsen, Produkte der 593. Silberflecken der Schmetterlinge 539.

Sinistrin 188, 388.

Siphonen 116.

Siphonophoren, Verdauungsapparat der

Siphonostoma, Dotterpigment von 599. Sipunculus, Blut von 56.

Skatol 28, 32.

Skeletine 464. Skorpione, Ernährung der 246.

Gift der 320.

Selbstmord der 325.

- Wirkung des Stiches 320.

Skorpiongift, Immunität gegen 325. Wirksamkeit 324.

Wirkung auf das Blut 323.

Wirkung auf das Nervensystem 323.

Solen, Hämoglobin im Blute von 68.

Solpugen, Gift der 331. Specietät der Befruchtung 601.

Speichel der Cephalopoden 215. der Gastropoden 208

der Insektenlarven 240.

- der Wirbeltiere 253.

Spermase 607.

Spermatozoen, Art der Eindringens in das Ei 600.

der Seeigel 593.

Spinnen s. Arachniden.

Spinnengewebe 402.

Spirographin 460.

Spirographis, Atmung von 115.

Blut von 52.

- Hüllen von 460.

Spondylus americanus, Vergiftung durch

Spongien, Ernährung der 151.

Fermente der 155.

Gerüstsubstanzen der 441.

Nahrungsaufnahme der 151.

- Pigmente der 510.

Spongin 441.

Spongioporphyrin 512.

Spongomelanoidin 447.

Spulwürmer a. Ascariden.
Stärke s. Amylum.
Steapsin d. Arthropoden 244.
Stearinsäure 3, 20.
Stentor cöruleus, Pigmente von 510, 558.
Stickstoffverteilung im Cephalopodenharn 284.
Stigmen 119.
Stoffwechsel der Insekten 250.
Strudelorgane der Crustaceen 118.
Strukturfarben 538.
Sycon 151.
Synapta, Hautatmung bei 114.
Exkretion bei 265.

#### T.

Tänia echinococcus, Hüllen von 461. Talgarten 21. Tannin 26. Tarantel, Gift der 330. Tarantismus 331. Tardigraden, Wärmestarre der 429, 433. Tartonsäure 5. Taurin 32. in der Molluskenleber 206. bei Muscheln 274. - in Cephalopodenmuskeln 437. Tautaukrankheit 330. Temperatur, Einfluss auf den Gas-wechsel 124, 133. Temperaturinkrement 127. Terebellen, Atmung der 115. Tetrachlorkohlenstoff 7. Tetramethylendiamin 11. Tetronerythrin im Crustaceenblute 82. Thalassema, Pigment von 524, 559. Theraphosa 330. Thermotropismus der Protozoen 431. Thiomilchsäure 32. Thiophen 28. Thyreojodin 446. Tiedemann'sche Körperchen 262. Tierisches Gummi 385. Timarcha, Gift von 353. Tintendrüse 369. Tintenfisch s. Sepia. Tintensekret der Cephalopoden 369. Toluol 25. Toxalbumin von Diamphidia locusta Toxische Agentien, Wirkung auf niedere Organismen 630. Tracheaten, Atmung der 119. Tracheen 119. Tracheenkiemen 119. Trepang 457. Tribromphenol 23. Trichinen, Gift der 310. Trimethylamin 11. Triphenylmethan 26. Tristearin 21. Tritonium, Speichelsekret von 211. Trommer'sche Probe 16. Trophotropismus 146.

- bei Spongien 155. — bei Cölenteraten 160. bei Echinodermen 168. - bei Würmern 173. - bei Mollusken 192. bei Crustaceen 225. - bei Arthropoden 244. Tryptocollagen 456. Tryptophan 32. Tsetsefliege 349. Tubularien, Regeneration bei 629. Tunicaten, Atmung der 117. Blut der 98. Cellulose der 467. - Exkrete der 287. Tunicin 468. Tussahseide 402. Tyrosin 8, 25, 32. - in der Crustaceenleber 233. - aus Fibroin 396. - in Muskeln 438. Tyrosinase in der Tintendrüse der Sepien 371. im Blute der Crustaceen 78. im Blute der Insekten 93.

Trypsin bei Myxomyceten 142.

#### TT.

im Darme der Insekten 245.

Uca una, Atmung von 118. Undekan im Ameisenöl 570.

Unio, Blut von 71.

bei Korallen 516.

bei Holothurien 522,

- bei Würmern 525.

Uranidine 557.

- bei Mollusken 528.

V.

Vakuolen, pulsierende 260.

— der Protozoen 140, 260.

Valeriansäure 3.

— bei Ascariden 135.

Verdauung s. Ernährung.

Verdauungsapparat s. Ernährung.

Verschleimung der Holothurienhaut

453.

Vitellin 37.

Vitellolutein 599.

Vitellorubin 599.

Vogelspinne 330.

Vorticellen, Nahrungsaufnahme der 141.

## w.

chlorophyllführende 501.

Wachs, 404.

— der Cochenille 413.

— der Hummeln 413.

— der Psylla 415.

Wachsbutter 408.

Wachsmembran der Bienen 404.

Wärmestarre 421, 423.

Walzenspinnen s. Solpugen.

Wanderheuschrecken, Eier der 597.

Wanzen, Gift der 349.

Wasseraufnahme in das Blut der Mollusken 61.

Wassergefässsystem der Echinodermen **43**.

Wassergehalt der Organe 590. Wasserkäfer, Atmung der 120.

Wasserlungen der Holothurien 113, 263.

Weichtiere's. Mollusken.

Weinbergschnecke s. Gastropoden.

Weinsäure 5.

Wespen, Brutzellendeckel der 402. Wimperkammern der Spongien 151.

Wirbeltiere, Blut der 102.

— Ernährung der 253.

Wollfett 21.

Würmer, Asphyxie bei 136.

- Atmung der 114.

Blut der 50.

- Ernährung der 171.

- Exkrete der 265.

Würmer, Gerüstsubstanzen der 457.

- Gifte der 307.

Glykogen der 364.
Muskeln der 425.

- Pigmente der 523.

Xanthin 14.

- bei Cephalopoden 208.

Xanthinkörper 14.

bei Myxomyceten 41.

- in Muskeln 436.

- bei Crustaceen 88.

Xanthoproteïnreaktion 32. Xylol 26.

Xylose 19.

' Z.

Zecken s. Ixodes.

Zimmtsäure 25.

Zoochlorella 497.

Zuckersäure 18.

# Autorenregister.

Barrois, F. 183, 221. Barruel, E. 569, 570. Abelous, J. E. 93, 226, 237, 600, 609. Barthélémy 496, 497, 508. Bartels, M. 330, 337. Achard, C. 309, 312. Achsenfeld 461. Barthels, Ph. 263, 269. Adamkiewicz 387, 442, 451. De Barv 144, 150. Adlerz 252. Basch, S. v. 241, 242, 251, 295, 301. Aduco, V. 525, 532. Bassi 248, 250. Agassiz 61. Bastow, E. 402, 403. Bataillon, E., 132, 138, 566, 568, 604. Alberda 476, 485. Alessandrini 250. 609, 630, 631, 640. Ambronn, H. 482, 483, 486. Anderlini 359, 360, 362, 367, 400, 403, Bateson, W. 625, 638. Bauer 397. 566, 568. Baumann 401, 446. Andersen 349. Baumert, G. 319. André, E. 528, 532. Beauregard, H. 242, 252, 352, 354, 356, 357, 363, 367, 592. Bechmann, J. 465. Andrews, E. A. 56, 59. Apáthy, St. 179, 181. Appleyard, J. R. 402, 403. Beckmann 416, 476. Araki, T. 474, 478, 480, 485. Becquerel, H. 502, 503, 508, 549. Argenville, D. v. 391, 392. Ariola, V. 610. Beddard, F. E. 525, 532. Arloing 138. Arnaud 349, 351. Bedot 164, 261, 269. Beguin 356, 367. Béhal 333, 338. Bellati, M. 132, 139. Arpe, A. E. 542, 549. Artault, S. 339. Beilstein, F. 348, 351, 358, 368. Arthus 85, 310, 312. Van Beneden 81, 82, 91, 103, 287. Arvidson 347, 351. Benedikt, R. 411, 412, 413, 418. Aschan 368. Benham 57, 59. Aslan, E. 310. Berdez 371, 447. Berger, E. 374. Bergh, R. 318. Atwater 592. Aucapitaine, H. 629, 636. Audouin 295, 301, 623. Bergmann 261. Auerbach, L. 479, 484. Berlepsch, v. 404, 405, 406, 407, 417. Bernard, Cl. 184, 185, 186, 189, 192, 197, 201, 219, 220, 230, 230, 231, 236, 239, 250, 295, 301, 461, 561, 563, 564, 565. Babo 271. Bachmetjew 430, 435. 566, 567. Bernard, H. 247, 252, 331, 337. Badanelli, D. 404. Bär, v. 60. Bernatzik, W. 354, 363, 367. Bernouilli 121. Baer, G. A. 327, 336. Balbaud. L. 314, 318. Bernstein, J. 426, 427, 434. Balbiani, E. G. 597, 608, 626, 627, 628, Bert, P. 62, 72, 74, 133, 137, 185, 192. 215, 219, 278, 280, 281, 287, 322, 324, 325, 326, 335, 336, 343, 350, 369, 380, 431, 434, 462, 629, 636, 637. Berthelot 467, 468, 469, 471, 474, 484. 633, 634, 640. Baldessini, F. 584. Ballaud 533, 591. Bang, J. 594, 595. Barbagallo 628. Berthoud 357, 366. Bertkau, Ph. 239, 246, 248, 251, 330, 337. Barfurth, D. 186, 187, 188, 189, 191, 194,

Bertrand 94, 245, 509.

197, 199, 200, 201, 219, 220, 276, 277,

286, 562, 565, 567, 584.

Berzelius, J. J. 347, 351, 417, 542, 549. Beudant, F. S. 620, 628, 629, 636. Beijerinck 497, 508, 628. Bezold, A. v. 590, 591, 636. Bial 275, 276. 286. Lo Bianco 217, 318. Biarnès 93. Bibra 62, 73. Bidder, G. 152, 156, 262, 269.

Bidie, G. 326, 335.

Biedermann, W., 94, 175, 185, 188—192, 194—

198, 221, 222, 226, 227, 237, 239, 243—

245, 240, 240, 252, 568, 568, 573, 574 245, 248, 249, 253, 565, 568, 573, 574, 575, 580, 585. Bjeloussow, N. 164, 237. Bigelow, R. P. 305, 311. Billard 226, 237. Binz 633, 635, 636. Bischoff 575, 583, 584. Bizio 186, 195, 220, 370, 371, 377, 380, 381, 565, 567, 587, 591. Bizzozero 245. Blainville 369, 391. Blanc 248, 252, 393, 403. Blanchard, R. 81, 82, 91, 247, 250, 325, 326, 335, 393, 403, 513, 518, 534, 536, 537, 538, 623. Blasius 280. Bley 295, 300. Bluhm, C. 358, 363, 366. Blume 417. Blundstone, E. R. 565, 567. Bödecker 209, 219. Böhm 365, 368. Böttger 16. Bogdanoff, A. 548. Bohland, K. 310, 311. Bohn, G. 124, 128, 138, 139. Bohr 181. Du Bois-Reymond, R. 120, 138. Boissenot 417, 418. Bokorny, Th. 435, 631—635, 639. Bolley 394, 402, 403. Bonardi 221. Bondi, S. 399, 400, 404. Bonfanti 354, 366. Bonnet 353. De Bono 352, 354, 367, Bordas, L. 263, 264, 270, 329, 337, 364, 368. Bornet 498. Bosc 180, 181. Bosso 639. Bottazzi, F. 50, 74, 75, 84, 86, 90, 91, 92, 108, 109, 189, 218, 222, 640, 641. Botelli 179. Bouchardat 242, 245, 250, 355. Bouchet, G. 350. Boudet 408, 417.

Bounhiol 115, 139. Bourgeois, A. 396, 403, 574. Bourne, A. G. 326, 327, 336.

Fürth, Vergl. chem. Physiologie.

Bournon 571.

Bourreet 445, 453. Boussignault 73, 74, 124, 467. Boutan, L. 390, 392, 465, 466, 467. Bouvier, E. L. 232, 237, 508. Boyce 136, 587, 591. Boyle, R. 121. Braconnot 42, 382, 383, 391, 590, 592. Brandes 368, 417, 419, 524, 532 Brandt, K. 142, 150, 350, 494, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 507, 592, 619, 639. Braun, M. 173, 178, 234, 236. Braun, G. 337. Brehm 158. Bretonneau 352, 356, 366. Breuer, R. 476, 480, 485. Breumié 306. Brewer, W. H. 433, 434, 632, 636. Brewster 572. Brieger, L. 309, 313, 316, 317, 319. Brito 175, 178. Broca, P. 429, 433, 434. Brockhausen, M. B. 338, 350. Brockmeier 221, 581. Brodie, B. C. 408, 409, 410, 411, 413, 417. Brogniart, C. 349, 351, 502, 503, 508, 548, 549, Bronn 60, 67, 73, 74, 183, 184, 287, 293, 369, 373, 380—382, 391, 392, 465, 467, 584. Brown, W. L. 451, 453. Brugnatelli 295, 300. Bruce, D. 349, 350, 351. Brücke 38, 186, 187, 188, 231, 562, 566. Brühl 368. Brunet 354. Brunner 435, 583, 584. De Bruyne, C. 271, 286, 531, 533. Buchner 135, 419. Büsgen 419, 545. Bütschli, O. 133, 134, 137, 142, 149, 258, 260, 269, 330, 434, 472, 473, 474, 484, 510, 517, 563, 567. Buisine 411, 412, 415, 418. Buller, A. H. 601, 609. Bunge 134—138, 145, 564. Bunsen 55. Burkhardt 106. Buscalioni 568. Butschinsky 623. C.

Cadiat 202, 219. Calamida, D. 308, 312. Calmette 322, 324, 325, 336. Camilla, St. 411, 412, 418. Camus, L. 72, 75, 181, 392. Capranica 259, 267, 299. Carazzi, D. 205, 221, 531, 533, 586, 591. Carlet, G. 343, 350, 404, 418. Carlier 47, 50, 84, 91. Carpenter 123, 572, 623. Carter, H. J. 151, 152, 156, 563, 567. Carus, G. 72, 74, 261, 263, 269. Bourquelot 185, 189, 193, 216, 220, 245, 509. Casagrandi 628.

Castle 424, 431, 432, 433, 435. Catalano, G. 377, 379, 381. Cattaneo 225, 237. Cavanna 337. Cavaroz, M. 321, 335. Caventou 542, 549, 569, 570. Čelakovsky, L. 143, 144, 146, 150. Celli 54, 628. Certes, A. 150, 562, 567. Chabry, L. 613, 638. Chanson 310, 312. Chantard 502, 507. Chantran 234, 236. Chapeaux 161, 162, 164, 168, 169, 170, 262. Charas 325. Charpentier, A. 635, 637. Chatin 271, 286, 438, 440, 481, 485, 531, 533, 583, 585. Chaussier 295, 300. Chevalier 312, 314, 317, 318. Chevreul 295, 407, 581, 583. Delle Chiaje 58, 60, 369. Children 474, 484. Chittenden, R. H. 437, 439, 440, 565, 567. Chun 159. Cienkowsky 495, 507. Claparède 176, 177, 178. Claus, C. 55, 59, 75, 92, 99, 101, 115, 138, 156, 164, 170, 178, 182, 221, 237, 238, 239, 252, 266, 270, 271, 275, 286, 289, 292, 489.
Clause 322, 335. Clessin 219, 580, 584, 585. Cloez 343. Cloquet 310, 354, 366. Cohn, F. 261, 269, 493, 506. Cohnheim, O. 45, 46, 50, 130, 139, 154, 169, 170, 171, 264, 270, 487, 594. Colasanti, J. 513, 514, 518, 537, 538. Collinge 381. Combe 313. Cook, O. F. 334, 338. Cooke, M. C. 366. Cope, E. D. 333, 337. Cori, C., 288. Cornalia, E. 250, 295, 301, 393, 403. Corti 140. Coste, F. H. P. 538, 539, 548. Costes, M., 237. Costomagna 150. Cotte, J. 155, 157. Coupin, H. 183, 222. Courbon, A. 356, 357, 366. Courtois 445. Coutance, H. A., 633, 637. Couvreur E. 72, 75, 502, 508, 566, 568. Cramer, E. 394, 395, 396, 399, 400, 402, 403. Crampton, H. E., 549. Creighton, Ch. 565, 568. Cremer 330. Crivelli 628. Croneberg, 331, 337. Crookewit. J. H. 394, 402, 442, 452.

Crumpe 318.
Cuénot, L. 62, 66, 67, 68, 70, 72, 75, 80, 84, 91, 98, 99, 100, 101, 103, 171, 195, 196, 205, 207, 208, 221, 227, 228, 229, 230, 237, 248, 249, 250, 252, 262, 263, 266, 269, 270, 276, 277, 286, 289, 293, 295, 296, 302, 317, 318, 352, 353, 354, 367, 368, 547, 618, 620, 623, 624, 625, 639.
Cushny, A. R. 591.
Cuvier 44, 51, 113, 119, 294, 369.
Czerny, V. 625, 636.

D.

Daday 623.

Dalange 321, 335.

Dallinger, W. H. 424, 431, 432, 434.

Dana 356, 365.

Dangeard 502, 508.

Daniell 474, 484.

Danielssen, D. C. 45, 50, 113, 137, 263.

Danilewsky, B. 508, 638.

Le Dantec 143, 150, 497, 498, 508.

Darboux, J. G. 175, 179.

Darwin, C. 174—178, 513, 634.

Dastre 198, 202—205, 221, 222, 230, 232, 236, 237, 466, 467, 508, 532, 571.

Davenport, C. B., 424, 431, 432, 433, 435, 622, 633, 634, 639.

Davy, J. 276, 285, 295, 298, 299, 301.

Debove 309, 312.

Dehio 308.
Denham 350.
Denny 242, 245, 251.
Densussianu 355.
Descoust 531, 533.
Desfosses, 370, 380.
Delage 607, 610.
Delezennes 180, 181.
Deslongchamps 166, 170, 174.
Detmer, W. 137.
Devaux 120, 137.

Dedekind 274, 275, 381.

Dewitz 94, 95, 98, 346, 600, 602, 609, 640. Deyeux 347.
Dhéré, Ch. 66, 75, 80, 92.
Dickinson, W. L. 180, 181.
Dierx, F. 363 - 365, 368.
Dietrich, E. 358, 367.
Diguet 465, 467.
Ditthorn, F. 388, 390, 392.
Dixon, W. A. 144, 150, 253.
Döbereiner 347, 351.
Döhnhof 350, 406.
Döring 583, 584.
Dogiel, J. 635, 638.

Dohrn, A. 166.

— H., 87—90, 233, 236, 291, 292, 438, 440.

Doleschall 330.

Dongall, W. Me 228, 229, 237. Dor, L. 528, 533.

Van Dorp 542, 549. Doyère 429, 433. Dragendorff, G. 358, 366, 367.

Drechsel, E. 212, 448, 449, 450, 451, 453, Filippi, A. 325, 336. Drost 591. Dubalen 426, 434. Dubois, R. 296, 302, 378, 394, 401, 403. 404, 571, 587, 592, 597, 598, 607, 608, 610. Dubosq, O. 332, 338. Ducceschi 372. Duchesne 312, 314, 317, 318. Duclaux 131, 137. Dufour, L. 297, 331, 336, 364. Duhamel 375, 380. Dujardin 52, 58. Dulk 234, 236. Dumas 406, 412, 417, 467. Duméril 364, 368. Dungern, E. v. 601, 609. Durandeau 306. Durham, H. E. 262, 269. Dürrwell, E. 395, 403. Dzierzon 405, 406, 417.

### К

East, A. 139.
Ebner, K. v. 572, 584.
Eblers, E. 52, 59, 483, 484.
Ehlrenberg 140, 493, 506, 513.
Ebrlich 329.
Eichwald 382, 384, 387, 391.
Eisig, H. 54, 59, 114, 138, 173, 178, 266, 267, 270, 500, 526, 532, 621, 637.
Ellinger A. 180, 181, 355, 356, 368.
Emmerling 472.
Engel, W. 402, 464, 466, 467, 596, 597.
Engelmann 55, 142, 145, 149, 163, 492, 501, 502, 507, 508, 524.
Enriquez, P. 109, 218, 222, 641.
Entz, G. 258, 495, 496, 497, 498, 507, 623.
Van Epps, V. R. 337.
Erlenmeyer, E. 406, 407, 417, 418.
Erman 61, 67, 74.
Eschenhagen 628.
Ewald, A. 277, 286.
Ettling 408, 417.

### F

Fabre, H. J. 296, 297, 301, 339, 340, 341, 349, 350, 356.
Fabre-Domergue 568.
Faggioli 591.
Falck, F. A. 319.
Famintzin 150, 497, 500, 508.
Fano, G. 138.
Farines 356, 366.
Farsky, F. 590, 592.
Faussek, V. 528, 529, 532.
Fauvel, P. 525, 526, 532.
Fehling, H. v. 16, 24, 281, 358, 367, 389, 404, 456, 475.
Ferrer 354, 356, 357, 366.
Fewkes, J. W. 518.
Figuier, L. 581, 583.
—, O. 391.

Finot 353. Fischer 332, 405. -, C. 478. -, E. 394, 395, 396, 397, 399, 400, 401, 404, 443, 475, 476, 477, 478, 485. -, M. 606, 610. —, P. 390, 581, 584. —, S. 347. Flemming 229. Florentin, R. 623, 625, 628, 629, 640. Floresco, N. 198, 202, 203, 204, 205, 221, 222, 230, 232, 237, 508, 532. Focillon 534, 536, 537. Foettinger, A. 48, 49, 50. Folin 386. Follows, H. 272, 286. Fonsangrives, J. B. 356, 366. Forchhammer, G. 583, 584. Forel, A. 346, 351. Foster, M. 563, 564, 567. Fourcroy 347, 351. Francis, W. 408, 417. Franchimont 468, 469, 471. François, Ph. 363, 368. Frank 318. Fränkel, S. 386, 480, 481, 485. Frantzius, A. v. 337. Frazer, P. 638. Frédéricq, L. 62, 63, 64, 65. 72, 73, 74, 75, 79, 84, 85, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 98, 109, 137, 138, 155, 160, 163, 168, 170, 173, 175, 178, 186, 189, 192, 194, 202, 219, 278, 280, 281, 283, 287, 437, 440, 563, 564, 567, 591, 629, 637, 638, 640. Frémy, E. 436, 437, 440, 451, 453, 462, 463, 466, 471, 474, 484, 583, 584, 598, 608. Frenzel, J. 166, 170, 187, 188, 189, 199, 202, 206, 220, 221, 223, 227, 228, 232, 233, 237, 244, 248, 249, 251, 252, 425, 426, 428, 434, 584. Frerichs, Fr. Th. 438, 440. Friedmann, E. 32, 438. -, G. 549. Froriep 482, 485, 488. Frosch, P. 628. Frost, C. 337. Fürth, H. 543, 549. -, O. v. 94, 95, 98, 245, 280, 282, 283, 284, 287, 304, 371, 380, 388, 389, 392, 421, 422, 425, 427, 435, 436, 444, 448, 452, 454, 457, 492, 493, 505, 579, 589, 596, 597. Fuld, E. 106. Fumouze, A. 357, 366, 546, 548.

G.

Gadeau de Kerville, H. 640. Gaillon 530, 533. Galippe 354, 355, 357, 367. Garcin, A. G., 510, 517. Garnault, B., 276, 286.

Garner 285. Garrey, W. E. 640. Garrod 264. Gartenauer 192, 219. Gaubert, P. 337. Gautier, P. 42, 292. Gay-Lussac 407. Gazagnaire, J., 252. Geddes, P. 41, 46, 47, 48, 50, 85, 307, 312, 494—497, 499, 507, 508, 524. Gegenbaur, C. 118, 137, 158, 163, 170, 171, 172, 178, 184, 219, 223, 236, 261, 269, 271, 275, 285, 294. Gehe 418. Gehlen, A. J. 347, 351. Genth, F. A. 76, 78, 88, 90. Gérard 232, 237. Gerhardt, C. 408, 417. Gerlach, M. 539, 549. Gerstäcker, A. 81, 82, 91, 293, 301. Gervais, 427, 428, 434. Ghira, A. 360, 362, 367. Giard 93, 415, 585, 604, 609, 622. Gibson-Carmichael 298, 302. Gies, W. J. 608, 610. Gigli, T. 354, 367. Gilbert 177, 178. Gillmann, F. 326, 335. Gilson, G. 393, 403. Girard 128. Girod 275, 276, 286, 369, 370, 380, 580. Giunti, M. 587, 591. Glause 316. Gleichen-Russwurm 140. Gmelin 202, 205, 215, 235, 331, 347, 348, 351, 358, 371, 380, 403, 515. Gobley 391, 583, 584. Göbel 347, 581, 583. Gössmann 569, 570. Gogorza, J. 621, 622, 638. Goossens 340, 350. Gorini 628. Gorka, S. 253. Goronowitsch 277, 286 Gorup 62, 74, 272, 285, 289, 291, 292, 298, 301, 340. Gotch 76, 80, 88, 91. Gottlieb 523, 561, 562, 566. Graber, V., 95, 98, 120, 137, 430, 434, 638. Grabowski 543, 549. Graëlls 336. Graf, A. 266, 270, 526, 532. Graff, v. 171, 178, 496, 498, 501, 507, 508. Grandis 253. Gratacap 137. Grawitz 315. Greef 145. Greenwood 140, 141, 143, 144, 150, 158, 164, 173, 179, 635, 638. Gréhant 121, 123, 137. Grethe, G. 435, 635, 639. Grewinck 358. Griesbach, W. 61, 67, 68, 75, 272, 285.

Griffiths, A. B. 46, 48, 50, 52, 53, 56-59, 62, 64-70, 73, 75, 79, 80, 88, 91, 97, 101, 106, 138, 168, 169, 170, 189 193, 197, 206, 213, 216, 220, 221, 246, 252, 259, 262, 268—270, 272, 277, 286, 287, 291, 292, 293, 298, 302, 430, 431, 434, 482—485, 514, 518, 519, 521, 523, 525, 532, 539, 541, 546, 548, 549. Grobben, C. 271, 278, 287, 289. Groneman 368. de Grote 533, 537. Grube, E. 299, 301, 330, 337. Gruber, A. 621, 638. Grundlach 406, 417. Gruner 419. Gruvel 84, 85, 91, 225, 237, 289, 293. Günzburg 243. Guiart, J. 310, 312. Guignet, E. 542, 549. Guinon 403. Guldensteeden-Egeling 333, 337. Guvon 321, 332, 335.

Haake 537, 538. Haarmann, R. 477, 485. Haas 432. Haase, E. 333, 338. Haberlandt, E. 348, 351. Habermann 444. Habich, O. 547, 548. Haeckel, E. 78, 90, 151, 154, 155, 156, 289, 494, 507, 513, 572.

Haffkine, W. M. 681, 638.

Hagen, H. A. 548. Hague, F. 465, 467. Haidinger 572, 581. 91, 98, 421, 430, 470, 482, 485, 486. 535. Hamaker 433. Hamann 159, 163, 166, 170, 171, 496, 497, 500, 507. Hammarsten 37, 49, 54, 186, 187, 188, 196, 221, 382—389, 392, 565, 567. Hankin 181. Hansen 78. Hardesty 149. Hardy 77, 78, 84, 87, 91, 228, 229, 237. Harless 61, 62, 73, 74, 99, 100, 101, 280, 287.

Harley 466, 467. Harnack, E. 356, 368, 442, 445-448, 452, 453. Harrington, N. R. 174, 179. Harting, P. 574, 577, 584. Hartog 44, 117, 118, 137, 144, 150. Haseloff 183, 221. van Hasselt, A. W. M., 335, 337. Hatschek 151, 156, 157, 164. Haushofer 358.

Hazay 182, 183, 197, 220. Heckel, E. 205, 207, 208, 219, 230, 236, 294, 301. Hecker, J. F. C. 331, 336. Hedin 449. Hédon 171, 179, 222, 238, 253. Hehner, O. 411, 418. Heidenhain 226. Heider, C. 81, 91. Heim 62, 65, 66, 75, 77—80, 84, 85, 87, 88, 91, 373, 380, 518, 519, 523, 548. 598, 600, 609. Heinemann, C. 592. Heintz 461, 462, 569. Heise, R. 545, 550. Heller 295, 301. Hemmerling, H. 539, 548. Hemnieter 145, 150. Henneberg, W. 418, 570, 631, 640. Henneguy, L. F. 626, 638. Henriques 78. Hensen, V. 177, 178, 532, 561. Henseval 420. Henze, M. 62, 64-67, 75, 211, 212, 213, 215, 222, 588, 592. Herbig, W. 418. Herbst, C. 604, 611—617, 633, 638—641. Herdmann, W. A. 524, 531, 587, 591, 592. Hermbstädt 347, 351. Hérouard 263, 264, 270. Hertwig 50, 59-61, 75, 76, 89, 92, 99, 101, 160, 163, 223, 238, 253, 260, 265, 270, 271, 275, 286, 288, 293, 302, 331, 495, 507, 602, 604, 607, 609, 616, 635. Hess, H. 408, 411, 417. Hessel 571, 581 Hessling 287, 298, 301, 465, 467. Hewson 77, 84, 90. Heymans, J. F. 639. Hjelt 368. Hickson 158, 164, 405, Hilger, A. 455, 466, 483, 484, 488, 584, 589, 592. Hinterberger 396, 402. Hirschfeld 371. Hlasiwetz 444, 543, 549. Hörmann 361. Hörnig 542. Hofbauer 78 Hofer, B. 638. Hofmann, H. B. 233, 234, 532. Hofmeister, F. 30, 42, 64, 228, 344, 371, 447, 486. Hogg, T. W. 493, 506, 634, 639. Hollard 160, 163. Homolka, B. 13, 359, 367. Jung s. Yung. Jussieu, B. de 375. Iwanzoff 304, 311. Hopkins, G. 64, 492, 540, 541, 548, 549. Hoppe-Seyler, F. 37, 39, 125, 224, 225, 231, 232, 236, 406, 417, 433, 434, 461, 469, 471, 474, 478, 485, 488. Horn, A. 327, 337.

Hausmann 463.

180, 181.

Haycraft, J. B. 47, 50, 84, 85, 91, 179,

Hornell, J. 517. Hornung 295, 300. Horvath, 251, 252, 356, 368. Hosaus 370, 371, 380. Howell 47, 49, 50, 79, 80, 84, 85, 91, 137. Howes 172, 178. Hubbard, H. 435. Huber 406, 417. Hubrecht 55, 59. Hübl, v. 411, 418. Hüfner 53, 70, 125. Hünefeld 53, 58. Hughes, R. J. 533 Humboldt 121, 136. Humphrey 309, 312. Hundshagen, F. 445, 446, 452. Hunter, S. J., 610. Huppert 564. Husemann 306, 311, 314, 317, 318, 319, 346, 349, 350, 354, 355, 358, 366. Hutchinson 326, 335, 336. Huxley 234, 263, 287, 289, 494. Hyde, J. 216, 218, 221, 279.

Jacobson, P. 348, 351, 418.

Jacoby, M. 205, 234, 373, 438. Jaeger 264. Jaillard 533. Jakobson 276, 285. Janet, Ch. 348, 351. Jaquet 247, 252. Jeffrey-Bell, F. 522. Jennings, H. S. 148, 150, 631, 639, 640. Jensen 38. John, J. F. 407, 411, 417, 542, 549, 581, Johnson, R. H. 619, 640. Johnstone, A. 246, 252, 302. Joliet, L. 276, 286. Jolyet 78, 81, 82, 88, 91, 121, 122, 123, 124, 126, 128, 129, 137, 234. Joss, J. R. 569, 570. Jourdain 224, 236, 262, 269, 315, 319, 332, 338, 533. Jourdan 165, 170. Jousset de Bellesme 185, 189, 193, 197, 215, 216, 220, 242, 243, 245, 248, 251, . 320, 322, 323, 324, 335. Joy, C. A. 583, 584. Joyeux-Laffuie 320, 322, 323, 324, 336. Irvine, R. 485, 576, 578, 579, 580, 584, 588, 589, 592, 638. Isquierdo, V. 352, 367. Julien, St. 413, 417.

Karlinsky, J. 333, 337. Karmrodt 301. Karsch, F. 332, 337. Karsten 201, 206, 219, 364, 368.

Katter, F. 354, 355, 367. Kékulé 23. Keller 152, 156, 340, 350, 563, 567. Kellner, O. 250, 251. Kelly, A. 480, 485, 572, 583, 585. Kemp, G. 380. Kemper 405. Kendrick, Mc 513, 516, 518. Kent, W. S. 523. Kessler, 497, 507. Kirch 231, 237, 481, 485, 568. Kirchhoff, C. 569, 570. Klebs 496, 498. Klenke, H. 330, 336. Knaggs, H. G. 418 Knauthe 125. Knoll, Ph. 75. Knudsen 126, 138, Kobelt, W. 314, 319. Kobert, R. 328—330, 332, 337. Kölliker 261, 269, 296. 301, 467, 468, 470. Koeppe 108. Koeppen, F. J. 328, 329, 331, 337. Koren 45, 50, 113, 137, 263. Köhler 263, 404. Kohn, C. A. 587, 591. Kossel, A. 397, 443, 452, 593—595. Kost, H. 463, 466. Koulagine 602. Kowalevsky, A. 173, 179, 242, 248, 252, 263, 266, 269—271, 276, 286, 289, 293, 295, 302. Kräpelin 483, 486. Krause, A. 313, 319.

— R. 216, 217, 221, 318.

Kraut, K. 403, 405.

Krawkow, N. P. 462, 472, 473, 481, 482, 483, 485. Krilitschewsky, L. 180, 181. Krohn 279, 286. Krukenberg, C. F. W. 41, 42, 45, 48, 49, 50, 55—60, 62, 63, 64, 67, 72, 74, 78, 79, 84, 86, 91, 93, 95, 98, 100, 101, 108, 137, 142, 144, 149, 150, 155, 156, 160, 161, 162, 164, 165, 168, 170, 173, 175, 176, 178, 182, 183, 186, 188—190, 193, 194, 202, 205—207, 213, 216, 219—221, 225, 226, 232, 236, 242, 244, 247, 251, 261, 269, 272, 274, 277, 280, 286, 287, 295—297, 302, 377, 381, 391, 392, 395, 397, 403, 422, 424—426, 428, 434, 436—440, 442—444, 448, 449, 451—457, 460—462, 464, 466, 469, 471. 50, 55-60, 62, 63, 64, 67, 72, 74, 78, 451-457, 460-462, 464, 466, 469, 471, 472, 478, 482, 485, 488, 496, 503, 507—522, 524, 525, 528, 530—532, 534, 538, 539, 546, 548, 563, 567, 568, 571, 575, 584, 590, 591, 596, 597, 599, 600, 608, 637. Kübly 590, 592. Kühne, W. 38, 42, 83, 193, 277, 421, 423, 424, 434, 562, 567. Kükenthal, W. 266, 270. Külz, E. 562, 567. Kulwetz, K. 349, 351. Lewy 408, 417.

Kunkel d'Herculais 364, 549. Kunckell, F. 583, 585. Kurajeff 594. Kutscher, F. 443, 452, 510, 517, 562, 568. Kutznetzow 180, 181. Laboulbène 296, 301. Lacaze-Duthiers, H. de 224, 236, 271, 272, 276, 285, 287, 374, 375, 377, 381, 494. Ladenburg 590. Lambinet, J. 633, 641. Landau, J. 544, 550. Landerer 370, 380. Landois, H. 92, 95, 96, 97, 538. Landwehr, H. A., 187, 188, 220, 384—387, 391, 392, 565, 567. Lang, A. 260, 269, 369, 373, 380, 381. — S. 284. Langenbuch 309, 312. Langer, J. 343, 346, 350, 351. Langlois, P. 635, 638. Lankester Ray, E. 48, 52, 53, 59, 67, 68, 74, 79, 81, 90, 91, 97, 102, 103, 326, 336, 492, 494, 496, 505, 507, 508, 510, 514, 517, 524, 527, 530, 532, 533, 537, 538, 549. Lapicque 204. Lareynie, Ph. 336.
Lasseigne, J. L. 385, 386, 388, 471, 484, 533, 535, 537, 547, 549, 569, 570. Lataste 138. Latter, O. H. 243, 252, 343, 350. Laudon 339, 340, 350. Launey, 323. Lavini, J. 356, 366, 391, 392. Laws 76, 80, 88, 91. Lebert 74. Leclerc 366. Ledderhose 471, 472, 474—480, 484, 485. Ledoux, A. 179—181. Leger, L. 302. Leidy 357, 366, 624, 636. Leipoldt, F. 363, 369. Lemoine 241, 251, 289. Lendenfeld, v. 152, 153, 156. Lenz, L. 590, 592. Legueux 181, Lesson 318. Leuchs, H. 401, 404. Leuckart R, 179, 261, 272, 299, 312, 391, 392, 405, 462. Letellier, A. 272-274, 291, 376-378, 381. Leuwenhoek 393. Levene 451. Levy, M. 187, 188, 194, 197, 198, 202, 207, 221.

Lewes 160, 163.

Lewin, L. 356, 368.

Lewis, W. H. 607, 610.

Lewith, S. 432, 433, 435.

Leydig, F. 197, 201, 219, 276, 285, 289, Machiafava 54. Mac Munn, C. A. 47, 50, 52, 59, 67, 75, 294, 301, 340, 346, 352, 364, 366, 503, 80, 91, 202, 203, 221, 222, 232, 237, 238, 286, 296, 302, 379, 381, 492, 494, 502, 507, 508, 512—522, 524, 525, 527, 507, 539, 548. Leydolt, F. 572, 584. Leymann, H. 543, 544, 549. Leynadier 322, 335. Lidow, A. 395, 403. 530, 532, 533, 538, 548. Maggi 562, 567, 628. Magnier de la Source 308. Lichtenstein 241, 251. Licbe 137. Magretti 352, 367. Lieberkühn 151, 152, 156, 267. Liebermann 32, 35, 244, 251, 334, 360, Malaquin, A. 270. Malpighi 294, 393. Maly, R. 209, 210, 215, 220, 486, 534, 361, 392, 413, 414, 418, 451, 542, 544, 545, 549, 550, 569, 571.
Liebig, J. 347, 351, 408, 440.
Lillie, R. 633, 641. 535, 598, 608. Manille, J. 237. Mantegazza, P. 335. Limpricht 440. Maraldi 406. Lindemann, W. 281, 282, 285, 287, 454-Marcet 58. Marchal, P. 158, 268, 270, 272, 277, 280, 286, 290, 291, 292, 293, 297, 299, 302. Marchlewski, L. 506, 541, 542, 544, 550. 456, 462, 634. Lindner 225, 236, 315, 319, 424, 435. Lindwall 597. Marcus, E. 106, 107. Linné 465. Marggraf 347, 351. Linstow, O. v. 310-312, 330, 332, 349. Marie, J. 410, 418. Lissonde 357, 366. Marignac 358, 366. Marmocchi, F. 328, 336. Marshall, W. 221, 304, 311, 445. List, Th. 47, 50, 170, 529, 533. Lister 144, 150. Litten 308. Martens 314, 426, 433. Liversidge 514, 518. Livingston 349. Martin, J. 138. Masing, E. 358, 366, 367. Lobry de Bruyn 476, 485. Massart, J. 148, 150, 626, 638. Mastermann, A. T. 152, 156, 262, 269. Mathews, A. 593, 595, 604, 609, 610. Maumené 402. Locard 638. Locke, F. S. 634, 639. Loeb 149, 159, 164, 602-606, 609-612, 615, 629, 631—633, 638, 640. Lönnberg 178. Löw, O. 334, 632, 634, 637, 638. Maupas, E. 258, 259, 269, 562, 563, 567, 568. Löwe, W. F. 587, 591. Maupertius 321, 335. Löwig 467, 468, 470. Löwit 84, 87, 91. Mayer, P. 223, 237, 278, 286, 545, 549, 550. Mayet, V. 300, 302. Lofar 549. Lohmeyer 314, 319. Loisel, G. 153, 156. Loman, C. 293, 302, 364, 368. Mays 67. Mazzarelli, G. 378, 379, 381. Mead, A. D. 640. Meaden, C. W. 337. Lommel 502. Long 427, 331, 433. Meckel 201, 219, 275—277, 285, 364. Longe 200, 220. Méguin 241, 251, 298, 301, 332, 337, 339. Looss 472, 485. Meinert 346. Lounsberg, C. P. 337. De Luca 209, 211, 219. Luciani 131, 132, 138. Meissner 140, 141, 144, 150. Melchiori, G. 342, 350. Meldola 342. Luchsinger 316. Melikoff 401. Ludwig, H. 44, 45, 50, 113, 114, 138, 165, Mendel 448, 453. 166, 170, 171, 262, 263, 269, 394, 402. Mendelsohn, M. 431, 435. Lücke 461, 462. Mer, E. 200, 220. Lüdy 282. Merat-Guillot 581, 583. Merejkowski, C. de 83, 159, 163, 516-Lungershausen, L. 351, 364. 519, 522, 525, 531. Lussana 310. Lustig, A. 319. Mering, J. v. 230, 481. Lutz, K. G. 352, 353, 367. Mesnil, F. 162-164. Lyonnet 419. Messineo, E. 308, 312. Metallnikoff, S. 249, 252, 266, 270. Metschnikoff 143, 150, 152—154, 156, Macaire 534, 535, 537. 160-164, 170-172, 178, 247.

Meyen 305.

Meyer, H. 360-362, 368.

Macallum 586, 587, 591. Macchiati, L. 504, 507.

Meyer, V. 348, 351, 418. Miall 242, 245, 251. Miescher 593-595. Miklucho-Maclay 156.
Miller, W. v. 542—544, 550.
Miller-Edwards 51, 52, 54, 58—60, 113—
118, 120, 124, 127, 137, 149, 165, 166, 170, 289, 298, 301, 406, 417, 467. Mingazzini 249. Minkowski 481. Minne 175, 179. Mitra, S. B. 183, 222. Miyoschi 150, 639. Möbius, K. 158, 304, 315, 319, 451, 452, 467, 590, 637. Mörner 282, 447, 487. Moleschott 132, 220. Molisch 18, 32, 35. Lo Monaco 132, 138. Monari 436. Monier, R. 428, 435. Monro 369. Morgan, T. H. 602, 604, 609. Morgan, C. L. 326, 336. Morgenstern 329. Moritz, P. 188—198, 221, 222, 226, 227, 237, 565, 568. Morkowin 594. Morren, Ch. 137, 339, 350. Mortreux 362, 366. Moseley, H. N. 297, 307, 311, 379—381, 514, 515, 517, 520—522, 534, 537. Motchoulsky, V. de 328, 336. Mourson 46, 50, 309, 312. Mouton, H. 142, 143, 150. Moynier de Villepoix 467, 577, 579, 581, 584, 585. Müllenhoff 350. Müller, A. 390, 392, 466, 467. Müller, C. J. 548. Müller, E. 190, 222. Müller, F. 160, 163. Müller, F. 374. Müller, F. 386. Müller, H. 261. Müller, J. 208, 209, 262, 263, 269. Müller, V. 137. Müntz 39, 42, 531, 533, 583, 585. Mulder, G. J. 393—395, 399—402. Munk, J. 78, 461. Murray, J. 575, 576, 578, 579, 584, 588. 589, 592. Musculus 230. Muzio 253. Mylius, C. 276, 285. N.

Nafzger 409, 410, 418. Nagel, W. 159, 164, 240, 252. Nalepa, A. 277, 286. Nasse, O. 567. Natterer 126. Nawrocki 53, 59. Nazari 252. Neal, H. V. 633, 634, 639. Necker, L. A. 572, 581. de Negri 374, 376—379, 381, 494, 507, 514, 517. Neilson, H. 606, 610. Nencki, M. 370, 371, 380, 447, 505, 506, 515, 634. Neri, F. 483, 486.

Neuberg 389. Neumann, E. 339. Neumeister 489. Newbigin, M. J. 508, 518, 523, 524, 532, 534, 535, 536, 538, 539, 546, 549.

Newport 130, 136. Nicolet, H. 429, 434. Nikolski, W. 635, 638. Nitsch 120, 136. Le Nobel 436. Noeggerath, J. 581. Noorden, v. 308.

Nordmann 340. Normann, W. W. 338, 602. Norton, T. H. 591.

Nuttall, G. H. F. 310, 312.

Odier 471, 484. Oehrn, P. 347, 351.

Oelkers 178.
Ogata, M. 628.
Oken 263.
Oppermann 407, 417.
Orfila 313, 330, 346, 350, 354, 358, 365.
Orley, L. 525, 532.

Ortmann, E. 289, 293. Ostwald 235. Oswell 349. Owen, R. 426, 434. Owsjannikow 91.

Ozanam, Ch. 329, 336, 358, 395, 403.

P.

Paderi 181.
Pagès 85.
Pallas 51.
Panceri, P. 209, 210, 211, 213, 214, 219, 336.
Paneth, J. 638.
Pantel 248, 252.
Papillon 62, 74, 88. 90.
Papin 470.
Pareille, H. de 467.
Parker, C. A. 306, 311.
Pasteur 297, 301.
Paton Noél 534.
Pauly, M. 311, 312.
Pavy 386.

Payen 467, 468, 470, 471, 472, 473, 484. Peiper, E. 308, 310, 312. Pekelharing 152, 156. Péligot, E. 250, 300, 301, 402, 474, 479.

484.

Pelletier 542, 549, 569, 570. Pelouze 364, 368.

Pelseneer, P. 531, 533. Pennetier, G. 637. Permewan, W. 319. Perrier, E. 263, 612, 638. Perroncito, E. 609, 630, 637, 639. Persoz, J. 395, 403. Peters 619. Petersen 619. Petrunkewitsch 248, 252, Pettenkofer 131, 176, 206. Petterson 126. Peyrou 138. Pfankuch 506. Pfaundler 284. Pfeffer 36, 147, 148, 150, 600. Pfeiffer, L. 220. Pflüger 65, 66. 78, 122. Phear, A. G. 634, 639. Philippi, R. A. 337.
Phisalix, C. 63, 75, 322, 324, 327, 333, 334, 336, 338, 346, 351, 539, 549.
Picard, P. 563, 565, 567. Piccard, J. 358, 359, 360, 361, 367. Picou, R. 308, 312. Piéri, J. B. 93, 128, 138, 607, 608, 609. Pinkus 64. Pinoy 355. Piria 233. Piutti 131, 138. Planta-Reichenau, A. v. 405, 406, 407, 418. Plateau F. 119, 120, 138, 139, 223, 238, 240, 241, 242, 243, 245, 246, 247, 248, 451, 252, 295, 296, 298, 300, 301, 365, 368, 427, 428, 429, 430, 434, 620, 621, 629, 636, 637. Platt 514, 518. Plessis, G. de 517. Plugge, P. C. 368. Pocklington 502. Pocock, R. J. 337. Pohl 283, 396, 402. Poleck, Th. 408, 417. Poli 271. Pollak, J. E. 336. Porter, C. E. 352, 353, 367. Portier, P. 93, 94, 305, 311. Posselt, L. 442, 452. Pott 134, 137. Potton 342, 350. Pouchet, G. 76, 80, 84, 85, 91, 534, 535, 537, 608, 613, 638. Poulton, E. P. 95, 98, 342, 350, 504, 505, 508, 546, 547, 548. Pourtales 113, 137, 263. Pravaz 227. Preisser, F. 542, 549. Preyer, W. 53, 59, 209, 214, 219, 221. Priestley 123, 493. Procter, W. 357, 358, 366. Prouho, H. 306, 311. Prout 371, 380. Provençal 121, 136. Prowazek, S. 604, 609.

Przibram, H. 372, 422, 423, 425, 426, 427, 428, 430, 520, 523, 535. Pütter 418. Puga-Borre E. 328, 337. Puységur, M. 530, 533.

Q.
Quajat E. 131, 132, 138, 139.
Quain 349.
Quatrefages 52, 53, 58, 82, 114, 115, 117, 136, 137.
Quinton, R. 109, 640, 641.

Raab, O. 635, 640. Rabuteau 62, 74, 88, 90. Radecki, R. F. 354, 358, 366. Raikem, A. 328, 336. Raillet, A. 310, 638. Raimann, E. 415, 418, 570, 571. Ramond, F. 308, 312. Ransonnet 513. Ratzeburg 339, 350. Raulin, J. 635, 638. v. Raumer 419. Rawitz, B. 221, 289, 604, 609, 610. Réaumur 132, 338, 350, 375, 380, 393, 406, 576. v. Recklinghausen 264. Reclus 624. Redi, F. 321, 335. Regnard 78, 81, 82, 88, 91, 121—124, 126, 129, 137, 138, 234, 325, 336.
Regnault 121, 122, 130, 134, 137, 358, 366. Reh, L. 430, 435, 635, 640. Reichenbach 408. Reid 576. Reinke 37—42, 150, 509. Reinsch, H. 548. Reischauer 395, 403. Reiset 121, 122, 130, 134, 137. Rengel 245. Rengger 95, 97, 250, 294. Rennard 358, 363, 366. Rhumbler, L. 259, 260, 269. Richard 138. Richardson, F. W. 397, 403. Riche 271. Richet, Ch. 80, 91, 136, 137, 311, 434, 631, 632, 637. Richter 347, 351. Ricord Mediana 305. Riley, C. V. 368. Rindfleisch 563, 567. Ringer, S. 634, 639. Risler 80, 519. Roard 402. Robin 74, 296, 301. Robinet 174, 178. Robiquet 295, 300, 356, 357, 365. Rochebrune, A. T. 317, 319. Rodewald 37—42, 509.

Röhmann 189, 222, 277.

Rohde 542-544, 550.

Schmidt, E. 121, 138.

Rollett, A. 53, 59, 97.
Ronalds, E. 408, 417.
Rondeau 136, 137.
Rose, G. 572, 584.
Rosenfeld, M. 447, 452.
Roser, K. 625, 626, 637.
Rossbach 635, 636.
Van Rossum, A. J. 98.
Rouget, Ch. 49, 51, 59, 99, 101, 478, 484, 562, 567.
Roulin 297, 301.
Russo, A. 270.
Ryder, J. A. 502, 508, 531, 533.
Rywosch 291, 302.

S.

Sabbatani 181. Sace 375, 381. Sachs, H. 329, 337, 345. Sainsbury, H. 634, 639. Saint-Hilaire, C. de 227, 228, 237, 289. Saint-Loup, R. 381. Salkowski, E. 316, 319, 373, 438. Sallit 496, 508. Salm-Horstmar 497, 507. Sanarelli, G. 320, 322, 323, 336. Sarasin, P. 263. Saunders 143, 150. Saussure, Th. de 407, 417. Saville-Kent, W. 307, 311. Sayce, O. A. 248, 252. Schacht, H. 470. Schädler 418 Schäfer 47, 50, 86, 468, 470, 471. Schaeppi, Th. 267, 270. Schalfeef 409, 417. Schall, C. 570, 571. Schaller, C. 542, 549. Schardinger 628. Scharling 391, 392. Schaumann, O. 308. 312. Schenk 507, 523, 531. Scherer 24. Schewiakoff, W. 258-261, 269. Schiemann, P. 405, 418. Schiemenz 61, 75, 166, 170. Schimkewitsch, W. 270, 640. Schimper 96, 98. Schindler, E. 294, 295, 302. Schinz, H. 365, 368. Schlagdenhauffen 46, 50, 309, 312. Schleiden 577. Schlemm, J. F. W. 219, 225, 236. Schlösing 138, 284. Schlossberger, J. 62, 72, 74, 272, 285, 299, 301, 391, 392, 395, 402, 403, 442, 448, 452, 453, 463, 466, 471, 474, 484, 572, 583, 584, 596. Schmankewitsch 623-625, 636. Schmarda 506, 523, 531. Schmidt, A. 86, 180. Schmidt, C. 70, 72, 74, 299, 463, 466-468, 470-474, 477, 479, 484, 574, 577, 581, 583.

Schmidt, O. 120, 158, 166, 167, 170, 217, 221, 304, 311, 374, 381. Schmidtmann, C. 313, 315, 319. Schmiedeberg, O. 371, 447, 456, 458—462. 479, 483, 485, 487, 488, 580, 594. Schneider, A. 562, 566. Schneider, G. 266, 270. Schneider, H. 93, 94, 98, 245, 371, 380. Schneider, R. 586, 587, 591, 592. Schneider, W. v. 405—407, 417. Schönbein 509. Schönfeld 405. Schönlein, K. 209, 211, 212, 213, 222, 280, 287, 423, 435. Schotten 389. Schreiner, Ph. 439, 440. Schröder, W. v. 633, 637. Schroff 354, 355, 366. Schubert, M. 628. Schütze, R. 468, 471, 590, 592. Schürmeyer, C. B. 424, 435, 635, 638. Schützenberger, P. 65, 66, 80, 386, 396, 403, 443, 519, 542, 549. Schultz, E. 263—265, 270. Schultze, M. 42, 424, 434, 451, 452, 493, 506. Schulz, F. N. 96, 98, 388, 390, 392, 482, 486. Schulz, H. 133, 137. Schulze, E. 449. Schulze, F. E. 156, 183, 221, 314, 511, Schunck, E. 374-377, 381, 541, 542, 544, Schuppe, B. H. 275, 286. Schwalb, F. 410, 411, 418. Schwalbe, G. 65, 56, 59, 564, 567. Schwann 577. Schwarzenbach 371, 380. Schweitzer 20, 468, 493. Schwendener 498. Sedna 418. Seeland 337. Séguin 295, 301. Seidlitz, G. v. 368. Selenka 264, 269. Selitrenny 486. Sellier, J. 571. Semon 214, 215, 221. Semper, C. 46, 113, 114, 119, 137, 264, 453, 455, 457, 462, 466, 496, 507, 572, 584, 620, 622, 623, 636, 637. Senarmont 437. Sennebier 136. Serres, M. de 581, 583. Sestini 414, 417. Setti, E 175, 179. Sewall 277. O'Shaughnessy, A. W. E. 533. Sicard 276, 285. Sieber, N. 370, 371, 380, 515, 694. Siebold, C. Th. v. 121, 271, 279, 285, 286, 465, 467, 493, 506. Siegert 62, 74.

Siegfried 440, 449. Silbermann, H. 396, 403. Silliman 583, 584. Simon 298, 301 Simroth, H. 215, 221, 467. Sirodot, S. 250, 296, 297, 299-301. Sisley, P. 396, 403. Skita, A. 394-397, 399, 400, 404. Slabber 622. Slater 548. Smith, F. H. 631, 636. Sobrero 356, 366. Solensky 171. Solger, B. 164, 278, 287. Sollas, W. J. 452. Solms-Laubach 96. Sorby, H. C. 67, 74, 201, 202, 219, 494, 507, 523, 531, 532. Sorg 130, 136. Sosnowski, J. 38, 42. Soubeiran, L. 427, 431, 434. Spallanzani, L. 121, 130, 425, 429, 433. Spencer, B. 291, 292. Spiegel, S. 360, 367. Spiro, K. 106, 180, 181, 438, 486. Spuler, A. 538, 549. Städeler, G. 394, 396, 403, 438, 440-443, 452, 472-474, 479, 484. Stahl 146, 147, 150, 196, 221, 431, 637. Stamati 224, 225, 237. Standfuss, M. 547, 549. Stannius 285, 286. Starke, F. 365, 368. Stas 412. Stass 317. Stein 258. Steinmann, G. 530, 533, 577, 579, 585. Stempel, W. 573, 577, 585. Stevenson, Th. 319. Stirling 175, 178. Stokes 52. Štolc 145, 150. Stone 168, 169, 171. Strahl, J. C. 528, 532. Strauss 295, 300. Suersen, J. F. 347, 351. Sundwik, E. E. 413, 415, 416, 419, 474, 475, 480, 485. Swammerdam 53, 294, 406. Szczesnowiez 338. Szigethy 291, 292.

Tallquist, T. W. 308, 312. Tappeiner 635. Tarchioni 354, 366. Targioni-Tozzetti 413, 415, 417, 418. Taschenberg 120, 178. Teichmann 52, 53, 54, 63, 97. Thenard, L. J. 407, 417. Thesen, J. 314, 317, 319. Thierry 357, 358, 366. Thompson, E. H. 321, 336. Thomsen, A. 326, 335.

Thomson, Th. 142, 357, 637. Thoulet, J. 576, 584. Tichborne, C. R. C. 358, 366. Tichomiroff, A. 596, 597, 598, 602, 609. Tiedemann 113, 136, 170. Tiemann, F. 475, 476, 477, 478, 485. Tischutkin 628. Topsent, E. 153, 156. Toti, L. 328, 336. Treviranus 130, 136. Trommer 16. Troschel 208, 209, 213, 214, 215, 219, 262, Tschirch 502, 507, 548. Tsujitani 628. Tsukamoto, M. 639. Tursini 227, 236.

Uexküll, J. v. 62, 279, 306, 307, 311, 521. Ulex 466, 467. Ulianin 171. Urech 252, 540, 548, 549.

V. Valenciennes, A. 219, 436, 437, 440, 448, 453, 485, 488, 530, 533, 598, 608. Valentin, G. 322, 335. Vangel, 248 251. Varigny, H. de 322, 324, 326, 327, 336, 351, 370, 380, 428, 434, 435, 621, 635, 637, 638, 639. Vauquelin 130, 136, 347, 351. Vayssière, A. 379, 381. Velichi, J. A. 55, 57, 59. Vernon 122, 123, 126—129, 133, 138, 425—428, 430, 432, 435, 591, 619, 630, 639, 641. Verson, E. 243, 252. Verworn, M. 42, 140, 145, 150, 178, 288, 601. Vlajeff 312. Van der Vliet 408, 417. Vigelius 193, 220, 278, 280, 287. Vignon, L. 394, 395, 396, 403. Viguier, C. 604, 609, 610. Villon 393, 403. Vinson, A. 321, 328, 335, 336, 349, 366. Virchow, C. 313-315, 319. Virey, J. J. 352, 365. Visart, O. 510, 517. Vitzou, A. N. 230, 231, 235, 237, 485, 567. Vogel, A. 348, 351, 354, 394, 395, 403, 405, 581, 583. Vogl, A. E. 367. Vogt 44, 50, 60, 61, 75, 89, 275, 278, 287, 289, 293, 390, 392, 494, 496, 508. Voit, C. 70-72, 74, 131, 185, 197, 201, 206, 219, 272, 285, 298, 407, 439, 440,

463, 466, 583, 584, 591, 638. Voncker 312

Voniov, D. N. 248, 249, 252. Vosmaer 152, 156, 445, 452, 517. Vosseler 353.

Voswinkel, H. 544, 550. Vries, de 176, 626. Vulpian 182, 219.

## W.

Wälchi, G. 387, 391. Wagener, G. R. 267, 270. Wagner, H. 42, 440. Wagner, R. 70, 72, 74. Waltenberger 396. Warington, R. 408, 417. Warner, W. R. 358, 362, 363, 366. Warren 519, 523, 629, 641. Warren de la Rue 542, 549. Wasman 298, 301. Weber, M. 222, 223, 236, 333, 337. Wedemeyer 58. Wefers Bettink, M. H. 368. Wegscheider 475. Weigelt, C. 592. Weinland, C. 298, 299, 302, 591, 638. E. 135, 139, 564, 565, 568. Weiske, H. 583, 584. " W. 584. Werner, F. 239, 252. Wernher, C. 354, 366. Wesenburg-Lund 640. Wetzel, G. 397, 404, 463, 467, 528, 530, 533. Weydemann, H. 386. Weyl, Th. 267, 395, 396, 397, 403, 436. Wharton, Jones 76, 78, 90. White, W. 548. Wicke 73, 200, 583, 584. Wiedermann 542. Will 201, 206, 219, 272, 285, 289, 291, 292, 298, 301, 340, 350, 543, 544, 549. Willem, V. 138, 162, 164, 175, 179, 268, 270. Williams 116, 137, 568. Wilson, E. W. 158, 164, 604, 610.

Winkler, H. 604, 608, 610.
Winsauer, F. 631, 633, 636, 640.
Winter, W. 483, 486.
Winterstein, E. 468, 469, 470, 471, 475, 485.
Wittich, v. 509, 517.
Witting, E. 70, 71, 74, 76, 88, 90, 534, 537, 581, 583.
Wittstein 440, 570.
Wöhler 474, 493, 506.
Wolff, M. 306, 311, 315, 316, 319.
Woodhead, G. S. 485, 580, 584, 638.
Wortmann, J. 144, 431, 434.
Wouldridge 47.
Würtz, A. 417.
Wurm 82, 537.
Wurzer 294, 300.
Wyman, J. 424, 429, 431, 433, 434.

Y.

Yasuda, A. 627, 628, 639, 640. Young, G. 584. Yung, E. 44, 50, 60, 61, 75, 89, 150, 186, 187, 188, 194, 196, 221, 275, 278, 287, 289, 293, 370, 390, 392, 427, 434, 494, 496, 508, 565, 635, 636, 637.

Z.

Zaleski 506.
Zalocostas 443, 452.
Zander, E. 471, 473, 482, 483, 485.
Zappert 310.
Zatznek, E. 409, 418.
Zemlitschka 153.
Ziegler, M. 379, 381.
Zoethout 435.
Zopf, W. 534, 535, 536, 537, 538, 539, 548, 549.
Zumstein, H. 628, 631, 640.
Zunker, E. 424, 434.
Zuntz, N. 123, 125, 126, 139.

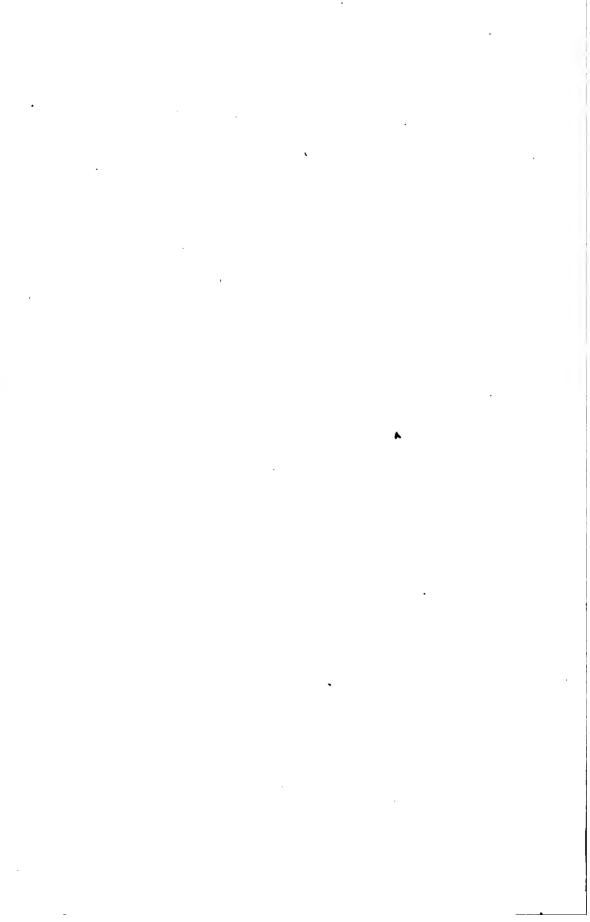
# Berichtigungen.

Seite	32, Zeile 1 von oben	C <sub>a</sub> H <sub>a</sub> —OH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> —OH
	lies Tyrosin	CH <sub>2</sub> -CH-COOH stat	t CH,—CH—COOH
	•	NH.	NH.
	48, 52, 53, 59, 67, 68,	NII.	NH <sub>2</sub>
**	74, 90, 91, 97, 102,		
	103	lies Lankester	statt Lankaster
••	59, 62	,, Halliburton	" Haliburton
"	63, 322, 539, 549	" Phisalix	" Physalix
91	74	,, Bottazzi	,, Botazzi
"	102, Zeile 1 von oben	" VII.	" VI.
"	124	,, Boussignault	,, Boussingault
"	163	" Merejkowski	" Merejkowsky
**	175, Rand	,, Wirbeltiergalle	"Wirbeltierzelle
,,	189, Zeile 22 von oben	,, wäre	,, wärc
,,	196, Rand	" Nukleoalbumin	" Nulkeoalbumin
**	208 ,,	" Pflanzengifte	" Pflanzen-
,,	208, Zeile 17 von oben	" Centralganglion	" Centralganglien
"	222, Rand	,, 99)	<b>"</b> 96)
,,	224, Zeile 21 von oben	" hier	" kier
**	230	,, Mering	" Mehring
"	274, Zeile 11 von unten	" Drusen	" Drüsen
**	320	" Bellesme	" Belleisme
,,	325, Zeile 24 von oben	" Aehnlichkeit	" Aehnlichheit
"	325 , 15 , unten	,, Frage	,, Grage
"	333 ,, 27 ,, oben	" unter	" nnter
39	347	" Fourcroy	" Foucroy
**	348	" Jacobson	" Jakobson
**	356, 366	" Farines	" Farine
**	358	" Thierry	" Tierry
**	358	" Fonsangrives	" Fonssagrives
99	366	,, François	" Français
"	370	" Hosäus	" Hosaus
"	377	" A. de Negri	" H. de N <b>egr</b> i
**	379	,, Moseley	" Mosley
,,	382	" Braconnot	" Bracannot
**	384	" Landwehr	" Landwebr
,,	412	" Buisine	" Buissine
,,	413, 415, 416, 419	"Sundwik	" Sundwick

## Berichtigungen.

Seite	e 418			lies	Tozzetti	statt	Tozzeti
,,	435			٠,	H. Przibram	,,	K. Przibram
,,	439, Rar	ıd		**	Melolonthin	11	Melonthin
,,	443; 452			**	Zalocostas	"	Zalocastas
,,	444, Zeil	le 14 von	oben	,,	<b>b</b> )	,,	3.
,,	479 "	7 "	,,	"	Chitin	**	Chinin
,,	482, 483			,,	Griffiths	**	Griffith
,,	485			٠,	Woodhead	,,	Wooldhead
,,	503, Ran	ıd		,,	Carabus	,,	Cerabus
,,	507			,,	Salm-Horstmar	**	Saml-Horstmar
,,	517			"	C. de Merejkowski	,,	C. D. Merejkowski
,,	567			,,	R. H. Chittenden	,,	N. H. Chittenden
,,	587			59	Herdmann	,,	Herdman
,,	606			55	Neilson	,,	Nielsen
An	sämtlichen	citierten	Stellen	,,	Loeb	**	Löb
"	,,	,,	,,	,,	Gegenbaur	,,	Gegenbauer
	••		••		Milne-Edwards	••	Millne-Edwards.

·		
•		
		•
		:



• • , .

· ·

.

.

.



HC 369C G



